SÉRIE A, N° 4659

N° D'ORDRE : 5506

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Armelle de SALLIER DUPIN

Diplômée de la Faculté de Pharmacie de Paris

1re *THÈSE.* — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHOSPHATES BICALCIQUE ET BIBÉRYLLIQUE

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le janvier 1966 devant la Commission d'examen.

MM. BÉNARD *Président.*

GUÉRIN, CADIOT } *Examinateurs.*

SÉRIE A, N° 4659

N° D'ORDRE : 5506

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Armelle de SALLIER DUPIN

Diplômée de la Faculté de Pharmacie de Paris

1re *THÈSE.* — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHOSPHATES BICALCIQUE ET BIBÉRYLLIQUE

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le janvier 1966 devant la Commission d'examen.

MM. BÉNARD *Président.*

GUÉRIN
CADIOT } *Examinateurs.*

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK LEIDEN

FACULTE des SCIENCES de l'UNIVERSITE de PARIS

Doyen ... M. ZAMANSKY

P R O F E S S E U R S

BRELOT	T Analyse supérieure
PRENANT	T Anat. et hist. comparée
GRASSE	T Evol. des êtres organisés
PREVOST	T Chimie organique
WYART	T Minéralogie et cristall.
TEISSIER	T Zoologie
MANGENOT	T Biologie végétale (Orsay)
AUGER	T Phys. quantique et relativité
MONNIER	T Physiologie générale
PIVETEAU	T Paléontologie
ROCARD	T Physique ENS
CARTAN	T Mathématiques ENS
LAFFITTE	T Chimie générale
N...	T Géométrie supérieure
COULOMB	T Physique du globe
Mlle COUSIN	T Biologie animale SPCN
CHRETIEN	T Chimie minérale
BOCQUET	T Zoologie
KASTLER	T Physique ENS
EPHRUSSI	T Génétique
RIVIERE	T Géol. SPCN et sédiment. (O.)
GAUTHERET	T Biologie végétale PCB
LUCAS R.	T Recherches physiques
THOMAS A.	T Biologie cellulaire
ARNULF	T Optique appliquée
MORAND	T Physique enseignement
SOLEILLET	T Physique PCB
FORTIER	T Mécanique expér. des fluides
DRACH	T Zoologie
QUENEY	T Météor. et dynamique atmosph.
GALLIEN	T Embryologie
EICHORN	T Botanique
DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique
THELLIER	T Physique du globe
L'HERITIER	T Biologie générale (Orsay)
GRIVET	T Radioélectricité (")
PONCIN	T Mécanique générale
DU BREIL	T Arith. et théorie des nombres
QUELET	T Chimie organique
CAGNIARD	T Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T Micropaléontologie
JUNG	T Géologie
TRILLAT	T Microscopie et diffr. élect.
WIEMANN	T Chimie organique et Struct.
JACQUINOT	T Spectr. et phys. céleste (O.)
VASSY	T Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T Théorie physique
AMIEL	T Chimie générale
HOCART	T Minéralogie et cristallogr.
MATHIEU J. P.	T Physique optique
COUTEAUX	T Cytologie
MAY	T Zoologie
CHOQUET	T Th. des fonctions et topologie
FELDMANN	T Biologie végétale marine
GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
JOST	T Physiologie comparée
FORTET	T Calcul des probab. et phys. m.
SCHWARTZ	T Calcul diff. et intégral
CHOUARD	T Physiologie végétale
MALAVARD	T Aviation (techn. aéronaut.)
NORMANT	T Synthèse organique
BENARD	T Chimie minérale
BUVAT	T Botanique ENS
DUGUE	T Statistiques mathématiques
SOULAIRAC	T Psychophysiologie
ULRICH	T Physiol. végétale appliquée
MARECHAL	T Optique théorique et appl.
KIRRMANN	T Théories chimiques
CHADEFAUD	T Botanique
Mlle LE BRETON	T Physiol. de la nutrition
LELONG	T Applic. de l'analyse à géom.
DEVILLERS	T Anat. et histol. comparée
EHRESMANN	T Topologie algébrique
FRANCON	T Physique SPCN
GLANGEAUD	T Géogr. phys
DODEMENT	T Mathématiques MGP
PISOT	T Techn. mathém. de la physique
ROCH	T Géologie
SCHATZMANN	T Astrophysique
TERMIER	T Géologie générale
ZAMANSKY	T Mathématiques générales
LENNUIER	T Physique MGP
RIZET	T Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T Physique théorique
DIXMIER	T Mathématiques MPC
SOUCHAY	T Chimie générale
AIGRAIN	T Electrotechnique générale
BRUSSET	T Chimie systématique
M. LEVY	T Phys. théor. des hautes énerg.
Mme CHAIX	T Chimie biologique
Mme HUREL PY	T Biologie végétale PCB
PANNETIER	T Chimie générale
BRUN	T Mécanique des fluides I
LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)
Mme DUBREIL	T Mathématiques (agrég.)
Mme LELONG	T Math. II ENS
BELLAIR	T Géologie SPCN
COTTE	T Physique électricité
DUBOIS J. E.	T Chimie organique
LAMOTTE	T Zoologie ENS
MICHEL A.	T Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T Energétique générale
ROUAULT	T Electricité
GAUTHIER	T Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T Chimie physique
BROSSEL	T Physique atomique
BUSER	T Physiologie comparée
CAMUS	T Physiologie végétale
CASTAING	T Physique II thermo (Orsay)
CURIEN	T Minéral. et cristallographie
MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)
Mme CHARNIAUX-COTTON	T Evolution des êtres organisés
POSSOMPES	T Zoologie
PULLMANN	T Chimie quantique
TEILLAC	T Phys. nucl. et radioact. (O.)
TONNELAT	T Biologie physico-chim. (O.)
VILLE	T Econométrie
WILLEMART	T Chimie PCB
DODE	T Chimie (Orsay)
FREYMANN	T Recherches physiques
GUINOCHET	T Biol. végétale SPCN (Orsay)
ROLLET	T Chimie minérale
Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN
CHEVALLEY	T Géom. algébr. et thé des groupes
ARNOULT	T Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
DENY	T Mathématiques générales (O.)
GERMAIN	T Mécan. théorique des fluides
LUCAS	T Géologie

ALLARD	T	Chimie physique
BERTHELOT	T	Phys. des partic. fond. (O.)
BRICARD	T	Météor. et phys. de l'atm.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay)
M. JULIA	T	Etude des moléc. nat. compl.
LENDER	T	Biologie animale SPCN (Orsay)
MAGAT	T	Physico-chimie des radio-élém.
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
LEMEE	T	Physiologie végétale (Orsay)
GUERIN	T	Chimie MPC (Orsay)
CHATELET	T	Chimie PCB
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay)
MATTLER	T	Physique SPCN
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay)
BERTEIN	T	Electronique (Orsay)
BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme COUTURE	T	Thermodynam. et mécan. phys.
ELLEMBERGER	T	Géologie appliquée (Orsay)
FRANC	T	Biologie animale PCB
SCHNELL		Botanique tropicale
STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale
ACHER	T	Chimie biologique
BAUDOIN	T	Biologie animale
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOUREAU	T	Botanique
CURIE D.		Physique MGP
DURAND-DELGA	T	Géologie
FREON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des probabilités
CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN		Physique électricité
DAUDEL	T	Méc. ond. appl. à la chimie théor. et phys. nucléaire
Mlle FOURCROY		Biologie végétale SPCN
Mme CHOQUET-BRUHAT		Mécan. analyt. et céleste
Mlle VEIL	T	Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécan. phys. et expérim.
LACOMBE	T	Métall. des mét. nucl. (O.)
BROCHARD	T	Physique PCB (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Math. I (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géogr. phys. et géol. dynam.
COMOLET		Mécanique des fluides
CORABOEUF	T	Physiologie animale (Orsay)
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie animale PCB
JULLIEN J.		Chimie SPCN
MALGRANGE	T	Techn. math. de la physique
OLIVIER		Anthropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE	T	Physique
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay)
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T	Mathématiques ENS féminines
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay)
THIRY	T	Mécanique céleste
ABELES		Physique SPCN
AMAT	T	Physique PCB
AUBOIN	T	Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
BOUGIS		Biologie marine Villefranche/mer
BRUHAT	T	Mathématiques MPC
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay)
CHABBAL	T	Physique MGP (Orsay)
DEHEUVELS	T	Mathématiques propédeutique
D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay)
FURON	T	Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale PCB
GUILBERT		Physique (CUS Orléans)
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie générale
LIONS	T	Analyse numérique
MAITTE	T	Chimie PCB
MEYER		Physique propédeutique
NICOLAS		Géologie appliquée
PANIGEL		Biologie générale
RAVIER		Pétrographie
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
ROUBINE		Electronique
SILBER	T	Chimie PCB
UEBERSFELD	T	Electronique
YVON	T	Théories physiques
HERVE	T	Mathématiques
NERON	T	Mathématiques MPC (Orsay)
Mme PECKER WIMEL	T	Astrophysique
BALKANSKY		Physique MPC
LE CORRE	T	Electricite
DELCROIX	T	Physique théorique (Orsay)
GOURDIN		Physique théorique (Orsay) des hautes énergies
LEHMANN	T	Phys. exp. des hautes énergies
NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
ECHALIER		Biologie animale PCB
BARRAUD		Physiologie cellulaire
LIORET		Physiologie végétale (Orsay)
DARS		Géologie struc. et géologie appl.
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
BLAQUIERE		Electronique (Orsay)
ARNOUS	T	Physique théorique
TATIBOUET		Chimie (CSU Orléans)
MALLIAVIN	T	Mathématiques propédeutique (Orsay)
GAUDEMAR		Chimie propédeutique
PEREZ Y JORBA		Physique Exp. des Hautes énergies (Orsay)
DAVID	T	Chimie (agrégation Orsay)
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie
GUY	T	Physique expérimentale
LAZARD		Mathématiques MPC
MOREL Pierre		Physique MPC
ARSAC		Programmation
LEFEBVRE		Chimie MPC
CHAPEVILLE		Biochimie
BENOIT		Physique CPEM
RIO		Chimie CPEM
JAUZEIN		Géologie ENS
PREVOST Geor.		BV CPEM
FAVARD P.		BA CPEM
VILKAS		Chimie CPEM
Mlle FICINI		Chimie CPEM
LEQUEUX		Astronomie
COHEN TANNOUDJI		Physique MPC
TAVERNIER		Physique CPEM
Mme ROIZEN		Physique CPEM
DURAND M.		BA SPCN
PASCAUD		Physiologie
Mme PETIT		BA CPEM
BROUSSE		Géologie (Orsay)

CAGNIAC	Physique (agrégation Orsay)	FOURNET	Electricité générale
LEBERRE	Zoologie (Orsay)	COLLONGUES	Chimie CPEM
SCHEFFER	Microbiologie (Orsay)	DUBERT	Biochimie
de GENNES	Physique des solides (Orsay)	LAVOREL	Biologie physico-chimique
RIOU	Physique nucléaire exp.(Orsay)	MOREL F.	Physiologie comparée
CLAUSER	Chimie biologie (Orsay)	TALBOT	Génétique chimique
CHEVALIER	Physiologie animale (Orsay)	Mme NOUGAREDE	Botanique
JANCOVICI	Physique atomique (Orsay)	FRANCOIS	Zoologie
FALK-VAIRANT	Physique nucléaire (Orsay)	IVANOFF	Océonographie physique
FETIZON	Chimie propédeutique (Orsay)	CADIOT	Chimie organique
CERF	Mathématiques (Orsay)	BARUCH	Physique propédeutique
LURCAT	Physique	NOZIERES	Physique générale
RIGAUDY	Chimie SPCN	BOK	Physique propédeutique
SIGWALT	Chimie SPCN	SLONIMSKI	Génétique

Le Secrétaire Général ..... R. POULAIN

A MON MAITRE

Monsieur André BOULLÉ

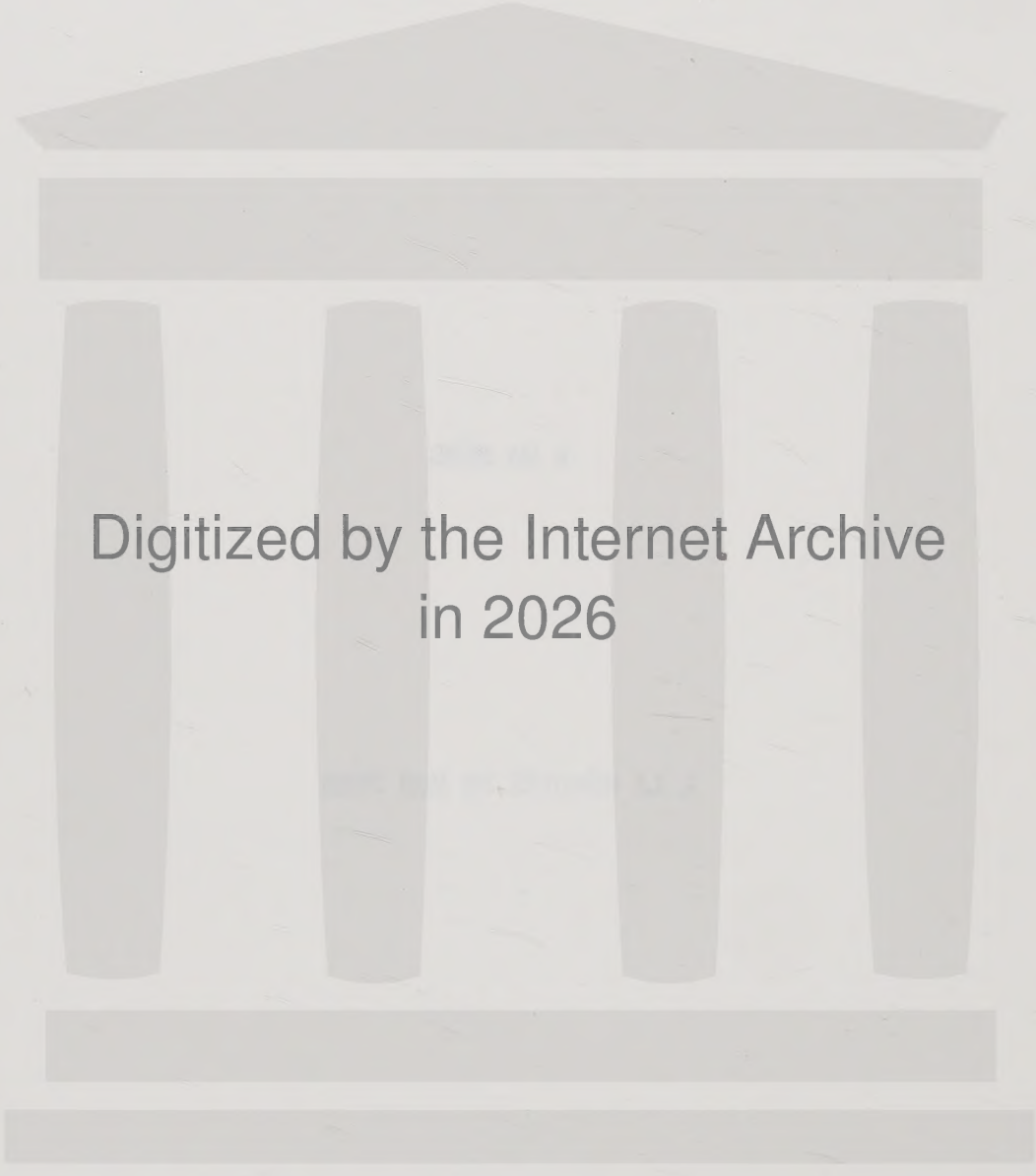
Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris

A la mémoire de Monsieur le Professeur LEBEAU

Membre de l'Institut

A MA MÈRE

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546026_0028

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris sous la direction de Monsieur le Professeur BOULLÉ . Je suis heureuse de lui exprimer ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir guidée dans un domaine où, avec ses élèves, il a déjà apporté une importante contribution.

Je tiens à adresser à Monsieur le Professeur GUÉRIN le témoignage de ma respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il a manifesté à ces recherches.

Je remercie très vivement Monsieur DUCLEUX, Maître de Racherches au C.N.R.S pour ses précieux conseils et sa bienveillante collaboration.

Ma reconnaissance va également à Monsieur FRAISSARD , Maître Assistant à la Faculté des Sciences et Chef de Travaux Pratiques à l'Ecole des Mines, pour son aide efficace.

Je prie Monsieur l'Ingénieur Général FISCHESSER , Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, et Monsieur LAFFITTE, Sous-Directeur, d'agréer mes remerciements pour l'intérêt qu'ils portent aux Recherches poursuivies dans les différents Centres de l'Ecole.

Merci enfin à tous mes camarades de laboratoire , en particulier à Jean-Jacques ETIENNE, pour l'aide amicale qu'ils m'ont toujours spontanément apportée , l'esprit critique dont ils ont fait preuve et l'ambiance sympathique qu'ils ont su faire régner.

INTRODUCTION

L'orthophosphate bicalcique est connu à l'état anhydre $CaHPO_4$ ou monétite et à l'état de dihydrate $CaHPO_4\ 2H_2O$ ou brushite, les deux formes pouvant exister à l'état naturel.

Le phosphate bicalcique hydraté est le principal constituant des engrais phosphatés; c'est le composé dont le phosphore est le plus facilement assimilable. La valeur fertilisante des engrais phosphatés étant évaluée commercialement par le pourcentage de P_2O_5 soluble dans une solution type de citrate d'ammonium , on constate que la totalité de P_2O_5 du phosphate bicalcique hydraté est soluble ; c'est d'ailleurs la raison pour laquelle ce test de solubilité a été adopté.

Ce composé existe :

1° dans les superphosphates et produits analogues, résultant de l'attaque des phosphates naturels par l'acide sulfurique ; il se trouve alors mélangé avec du phosphate monocalcique $Ca(H_2PO_4)_2\ H_2O$ (soluble dans l'eau) et du sulfate de calcium.

2° dans les engrais complexes qui contiennent les trois éléments fertilisants principaux : azote, phosphore, potassium et qui sont préparés par exemple :

a) par attaque sulfo-nitrique des phosphates naturels jusqu'à l'obtention d'une solution de composition comprise, en général, entre H_3PO_4 et $Ca(H_2PO_4)_2$.

b) par neutralisation de la solution précédente par l'ammoniac jusqu'à un pH convenable pour provoquer la précipitation de $CaHPO_4\ 2H_2O$ cependant qu'il se forme du nitrate et du phosphate d'ammonium.

Le phosphate bicalcique hydraté est obtenu seul par attaque des phosphates naturels ou des os par l'acide chlorhydrique , suivie d'une précipitation par un lait de chaux. On l'utilise alors pour préparer des engrais de mélange contenant deux ou trois éléments fertilisants dans des proportions convenables pour telle culture ou tel sol ; on l'utilise également dans la préparation d'aliments pour bétail.

Ce même procédé (la chaux pouvant être remplacée par l'ammoniaque) appliqué avec soin permet d'obtenir du phosphate bicalcique hydraté très pur ; ce phosphate bicalcique qui précipite sous forme de lamelles légères, nacrées, très minces, appartenant au système monoclinique est un abrasif doux , et est comme tel utilisé dans les pâtes dentifrices.

Enfin pour certains usages pharmaceutiques, le Codex indique une préparation par double décomposition entre Na_2HPO_4 et $CaCl_2$.

Quelle que soit l'origine du phosphate bicalcique hydraté , sa stabilité est importante à considérer. En effet , si au cours des préparations (dont certaines ont lieu à chaud) ou des séchages ou stockages ultérieurs, une partie du produit devient anhydre, la solubilité dans le citrate d'ammonium, qui traduit sa valeur fertilisante, risque de diminuer, et le changement d'aspect physique (le phosphate anhydre obtenu dans l'air sec étant formé de grains ternes et relativement denses) entraîne la disparition des propriétés abrasives.

Aussi n'est-il pas surprenant que le phosphate bicalcique ait fait l'objet de nombreuses études, en particulier par M. le Professeur JOLIBOIS ; son successeur M. le Professeur BOULLE, seul puis en collaboration avec Mme LANG-DUPONT, a poursuivi ces travaux. Une de leurs observations a retenu notre attention ; il s'agit de l'action de certains solvants organiques sur des solutions de phosphate monocalcique pur : il y a formation de phosphate bicalcique dont la stabilité, en tant qu'hydrate , est nettement différente de celle des produits préparés par les méthodes habituelles.

Le comportement des échantillons de phosphate bicalcique hydraté de diverses origines et le fait connu que la vapeur d'eau peut, dans certaines conditions, favoriser leur déshydratation, nous a conduit à approfondir l'étude de cette déshydratation et à préciser la nature des molécules d'eau de l'hydrate $CaHPO_4\ 2H_2O$. Ainsi, nos recherches ont eu pour but :

1° L'étude du phosphate bicalcique précipité à l'aide de solvants organiques et la comparaison avec le phosphate bicalcique préparé par les méthodes classiques ; cette comparaison portera en particulier sur la déshydratation à l'air et en atmosphère d'humidité connue ; elle nous permettra de définir les conditions de stabilité de l'hydrate et nous amènera à considérer la nature des molécules d'eau . Le phosphate anhydre provenant des diverses préparations sera examiné, ainsi que sa transformation en pyrophosphate.

2° La généralisation de l'emploi des solvants organiques à la préparation de certains phosphates $Me_{II}HPO_4$, inconnus ou mal connus. C'est ainsi qu'après avoir constaté que le mode opératoire permettait d'obtenir des phosphates connus tels que $MgHPO_4\ 3H_2O$, nous consacrerons la seconde partie de ce travail à la préparation et à l'étude du phosphate bibéryllique $BeHPO_4$; ceci nous amènera à considérer l'évolution thermique du phosphate ammoniaco-béryllique $Be^{NH}{}_4PO_4\ xH_2O$ qui, d'après certains auteurs, se décomposerait en donnant $BeHPO_4$.

Notre exposé comportera donc deux parties principales :

I <u>Etude du phosphate bicalcique</u> :
- 1-Mode d'obtention du phosphate bicalcique
- 2-Déshydratation du phosphate bicalcique hydraté
- 3-Déshydratation en atmosphère de vapeur d'eau
- 4-Etude des promoteurs de cette déshydratation.
- 5-Nature des molécules d'eau
- 6-Etude de $CaHPO_4$ et de sa transformation en $Ca_2P_2O_7$.

II <u>Etude des phosphates de magnésium et de béryllium</u> :
- 1-Préparation du phosphate bimagnésien
- 2-Essai de préparation du phosphate bibéryllique
- 3-Etude du phosphate ammoniaco-béryllique.

TECHNIQUES UTILISEES

A - Méthodes d'analyses chimiques

Les dosages suivants ont été exécutés :

P_2O_5 : Précipitation du phosphomolybdate d'ammonium et calcination à l'état d'anhydride phosphomolybdique.

Ca : Précipitation sous forme d'oxalate de Ca, puis dosage manganimétrique

Be : Précipitation du phosphate ammoniaco-béryllique, calcination et pesée de $Be_2P_2O_7$.

NH_3 : Dosage global par la méthode de KJELDAHL.
Titration continue, par H_2SO_4 en présence de rouge de méthyle, de NH_3 dégagé au cours de chauffages progressifs de $BeNH_4PO_4\ xH_2O$.

Mg : Précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien, calcination et pesée de $Mg_2P_2O_7$.

B - Techniques physiques

Diffraction des Rayons X - Diagrammes de poudres. Utilisation de la radiation monochromatique Kα du cuivre avec une chambre SEEMAN-BOHLIN de 240 mm de circonférence.

Cas particuliers :

1) emploi d'un étalon interne (NaCl), afin de déterminer les distances réticulaires avec une bonne précision.

2) enregistrement à l'aide d'un ensemble goniomètre-compteur C.G.R. Compteur à flux gazeux. Radiation Kα du Co. Vitesse de balayage du compteur 10 mm/degré. Fente d'analyse 1 mm. Inertie 10. L'échantillon est placé entre deux feuilles de mylar 4 μ, ce qui permet de travailler sous vide par transmission.

Analyse thermogravimétrique : A.T.G.

1° Chauffages à l'air : emploi de la thermobalance ADAMEL, modèle CHEVENARD. Les vitesses de chauffe utilisées sont le plus souvent 100° et 150°/h. Un dispositif d'aspiration adapté à cette thermobalance permet le dosage de NH_3, en même temps que l'analyse thermogravimétrique.

2° Chauffages sous vide ou en présence de vapeur d'eau : emploi de la thermobalance UGINE-EYRAUD. Un dispositif particulier a été mis au point ; il sera décrit ultérieurement.

Analyse thermique différentielle A.T.D.

Montage comportant le dispositif NETZSCH et un enregistreur double SEFRAM.

Spectrographie Infra-rouge (I.R.)

Appareil PERKIN-ELMER double faisceau, modèle 421.

1) méthode au fluorolube.

2) emploi d'un dispositif permettant de maintenir le vide et une température pouvant atteindre 250°C ; le phosphate est étalé sur une fenêtre placée verticalement dans le faisceau I.R.

Résonance magnétique nucléaire

Appareil DP 60 VARIAN - Examen en large bande (cas des solides).

CONTRIBUTION à l'ETUDE du PHOSPHATE BICALCIQUE

TRAVAUX ANTERIEURS

Plan

1° Préparation du phosphate bicalcique hydraté
2° Préparation du phosphate bicalcique anhydre
    en atmosphère sèche
    en atmosphère humide
3° Déshydratation du phosphate bicalcique hydraté
4° Etude du phosphate bicalcique anhydre
    Réhydratation
5° Transformation en pyrophosphate
    Phase amorphe
6° Structure
    Phosphate bicalcique hydraté
    Phosphate bicalcique anhydre
    Pyrophosphate

1° Préparation du phosphate bicalcique hydraté

Les préparations de $CaHPO_4\ 2H_2O$ sont nombreuses. Citons parmi elles :

- la précipitation par l'eau de chaux, l'ammoniaque ou l'acétate de sodium, d'une solution de phosphate monocalcique (1) (2).

- l'attaque et la neutralisation d'un lait de chaux par l'acide phosphorique.

- la double décomposition entre :
  a) le phosphate disodique et le chlorure de calcium, (méthode codex)(3)(4)(5).
  b) le phosphate mono ou diammonique et le chlorure de calcium, méthode décrite par différents auteurs (6)(7)(8).

Toutes ces préparations sont effectuées à une température voisine de la température ordinaire. Elles ont été utilisées, en particulier, par BOULLE et Mme LANG-DUPONT (9)(1)(10) ; ces auteurs ont procédé à des examens microscopiques des divers échantillons et ont constaté des différences très nettes, en ce qui concerne la forme, la dimension et la transparence des cristaux ; néanmoins des analyses chimiques et radiocristallographique permettent d'affirmer qu'il s'agit d'un même produit : $CaHPO_4\ 2H_2O$; le rapport CaO/P_2O_5 est voisin de 2, parfois un peu supérieur. Bien que tous les échantillons aient toujours le même diagramme X, on observe des intensités variables pour quelques raies ; si certaines de ces raies sont affaiblies, il suffit de pulvériser le produit pour que, sur le nouveau diagramme, elles apparaissent avec leur maximum d'intensité.

2° Préparation du phosphate anhydre

Le phosphate bicalcique anhydre a toujours été préparé par chauffage de l'hydrate : $CaHPO_4\ 2H_2O \longrightarrow CaHPO_4 + 2H_2O$
avec une perte de poids théorique : $\Delta P = 20,9\ \%$.

Les résultats relatifs à la déshydratation seront exposés plus loin. Notons dès maintenant que :

- en atmosphère sèche (air sec ou vide), le phosphate bicalcique anhydre n'est pas pur (perte de poids : $\Delta P = 19,6 - 19,8$ %). Une pulvérisation poussée ne fait pas progresser la déshydratation ; de plus, du pyrophosphate commence à se former avant que la totalité du phosphate hydraté ait disparu (11) :

$$2\ CaHPO_4 \longrightarrow Ca_2P_2O_7 + H_2O \qquad (\Delta P = 6,6\ \%)$$

- en atmosphère humide, le phosphate bicalcique anhydre est préparé facilement (par chauffage dans un courant d'air humide) à une température voisine de 100°C, mais dans ce cas également : $\Delta P = 19,6 - 19,8$ %.

GORDON, SALUTSKY et WILLARD(12), puis BURRUS(13) indiquent avoir obtenu du phosphate bicalcique anhydre en portant à l'ébullition, en présence d'urée, une solution contenant des ions PO_4^{3-} et Ca^{2+}.

3° Déshydratation du phosphate bicalcique hydraté

L'étude a été faite, en atmosphère sèche et en atmosphère humide, en mettant en oeuvre : l'A.T.D., l'A.T.G. et les diagrammes X de poudres (14).

La déshydratation est éminemment fonction des conditions opératoires, principalement de l'humidité de l'atmosphère en contact ; l'influence de la vapeur d'eau est impossible à éliminer totalement : il y a toujours celle dégagée au cours de la réaction.

En atmosphère humide, la déshydratation suivie par thermogravimétrie conduit, en une seule étape, au phosphate bicalcique sensiblement anhydre $CaHPO_4$ à une température voisine de 100°C (11) ; RABATIN, GALE et NEWKIRK (15) constatent un résultat semblable pour des produits soumis à une pression d'azote : $pN_2 \geqslant 3$ atmosphères.

Au contraire, sous air sec, sous vide ou sous pression de gaz inerte ($pN_2 = 1$ atmosphère), la déshydratation se fait par étapes successives : elle débute vers 100°C, se poursuit lentement jusqu'aux environs de 150° C, où un ralentissement très net est constaté : la perte de poids, correspondant à cette inflexion de la courbe, $\Delta P = f(\theta)$, est notablement différente suivant les échantillons. Une nouvelle perte de poids a lieu entre 170° et 210°C ; elle conduit au phosphate sensiblement anhydre (ΔP total = 19,6 - 19,8 %, ΔP théorique = 20,9 %).

Les résultats de l'A.T.D. sont plus difficiles à interpréter, car il est malaisé de définir l'influence exacte de la vapeur d'eau suivant les conditions expérimentales utilisées par les différents auteurs : dispositif d'A.T.D. lui-même, masse de produits mis en jeu, pression de vapeur d'eau... C'est ce qui explique la différence des enregistrements de BOULLÉ (11), RABATIN, GALE, NEWKIRK (15), VOLKOVICH et URUSOV (16).

L'étude par spectroscopie infrarouge entreprise par LECOMTE, BOULLÉ et Mme LANG-DUPONT (17) révèle l'existence dans le phosphate bicalcique de deux sortes d'eau, caractérisées par quatre bandes formant deux doublets : 3158 cm^{-1}, 3268 cm^{-1} et 3488 cm^{-1}, 3522 cm^{-1}.

4° Etude du phosphate bicalcique anhydre

Que la déshydratation soit réalisée par voie sèche ou par voie humide, la perte de 20,9 %, nécessaire pour passer de $CaHPO_4\ 2H_2O$ à $CaHPO_4$, n'a jamais été retrouvée ; elle atteint au maximum 20,4 %.

BOULLÉ et Mme LANG-DUPONT (14) observent des différences très nettes dans la cristallisation du phosphate bicalcique anhydre suivant le mode d'obtention :

- en atmosphère sèche, le diagramme X présente des raies floues tandis que pour le produit préparé par voie humide les raies sont nettes et fines.
- obtenu sous vide sec, les cristaux (examinés au microscope) conservent la forme de ceux de l'hydrate ; ils sont cependant un peu plus ternes.
- préparés par voie humide, la forme des cristaux est modifiée ; ils sont beaucoup plus petits, ternes et denses.

Notons, enfin, un point spécialement intéressant : la réhydratation.

Réhydratation

BOULLÉ et Mme LANG-DUPONT (14) ont constaté que le phosphate bicalcique anhydre, préparé par chauffage sous vide, se réhydrate partiellement à la température ambiante. Maintenu dans une atmosphère saturée d'humidité jusqu'à poids constant , puis séché sous vide P_2O_5, le produit a repris du poids (sensiblement 0,6 H_2O par mole $CaHPO_4$) et les diagrammes X confirment la réhydratation, car ils présentent les raies les plus intenses du phosphate bicalcique hydraté. Au contraire, il est impossible de réhydrater, dans ces conditions, un phosphate bicalcique anhydre provenant d'une déshydratation par voie humide.

5° Transformation en pyrophosphate

Cette transformation a lieu différemment, d'après les courbes d'A.T.G., suivant que le phosphate bicalcique anhydre a été obtenu par voie humide ou par voie sèche.

Dans le cas d'un chauffage :

a) en atmosphère sèche, BOULLÉ (11) signale un semi-palier de 225° à 395°C qui traduirait la fin de la déshydratation de $CaHPO_4$ $2H_2O$ restant et le début du passage au pyrophosphate.

b) en atmosphère humide, un palier net s'étend de 225° à 300°C et précède la formation de pyrophosphate terminée à 450°C.

Phase amorphe

Lors de l'évolution par chauffage de $CaHPO_4$ suivie par A.T.D., RABATIN, GALE et NEWKIRK (15)ont observé un pic exothermique à 530°C qui n'apparait que pour les phosphates déshydratés en atmosphère sèche. Les produits trempés à cette température contiendraient une forte proportion de phase amorphe.

Nous verrons , ultérieurement , l'importance de cette phase amorphe lorsque nous examinerons d'une manière générale le passage des orthophosphates aux pyrophosphates.

6° Structure (18 à 33)

Phosphate bicalcique hydraté $CaHPO_4$ $2H_2O$: brushite.

La brushite, monoclinique, est isomorphe du gypse et de paramètres très voisins:

	Brushite	Gypse
(d'après BEEVERS)	a = 5,812 A°	a = 5,7 A°
	b = 15,180	b = 15,17
	c = 6,239	c = 6,50
	β = 116°25'	β = 118°23'

La brushite possède un axe binaire et un plan de symétrie. Elle est constituée de feuillets Ca - PO_4 - Ca, entre lesquels se logent les molécules d'eau. L'ion Ca^{++} est coordiné à 6 atomes d'oxygène : 4 de sa propre chaîne, 2 des chaînes voisines. La maille est formée de 4 molécules de $CaHPO_4$ $2H_2O$. La structure définitive n'est pas encore très bien établie, la position des atomes d'hydrogène n'étant pas connue de façon certaine.

Phosphate bicalcique anhydre : monétite

La monétite est triclinique : elle ne possède donc, comme élément de symétrie, qu'un centre. Elle est constituée comme la brushite de chaînes parallèles Ca - PO_4 - Ca et l'ion Ca^{++} est coordiné à 6 ou 7 atomes d'oxygène. La maille est formée de 4 molécules de $CaHPO_4$; on y trouve deux types d'ions PO_4 indépendants. Comme pour la brushite, la position des atomes d'hydrogène n'est pas encore bien définie.

Pyrophosphate

Le pyrophosphate de calcium existe sous 3 formes cristallines : α, β, γ. C'est la variété γ qui s'obtient par chauffage du phosphate bicalcique vers 600° (33)(34)(35).

CHAPITRE I

MODES D'OBTENTION DU PHOSPHATE BICALCIQUE

Plan

1° Phosphate bicalcique "Codex"
2° Phosphate bicalcique préparé par action de l'ammoniaque sur une solution de phosphate monocalcique
3° Phosphate bicalcique préparé à partir de solvants organiques

A - Modes opératoires
  a) addition lente de solvant
  b) addition rapide de solvant
  c) addition de la solution de phosphate monocalcique au solvant organique
  d) précipitation en présence d'un excès de phosphate monocalcique solide
  e) emploi d'un appareil mélangeur
     description de l'appareil
B - Nature du solvant
C - Rendement
D - Mécanisme de la réaction

Nous avons énuméré (p. 4) les méthodes habituelles qui permettent de préparer le phosphate bicalcique hydraté $CaHPO_4\ 2H_2O$; celles que nous avons mises en oeuvre sont :

a) la double décomposition entre le chlorure de calcium et le phosphate disodique (méthode codex).

$$Na_2HPO_4 + CaCl_2 \longrightarrow CaHPO_4\ 2H_2O + 2\,NaCl$$

b) l'addition d'ammoniaque à une solution de phosphate monocalcique $Ca(H_2PO_4)_2$.

Tous les produits utilisés sont de qualité Prolabo R.P. quand elle existe, sinon de qualité "pure".

Notre étude a porté, principalement, sur le phosphate bicalcique préparé par un procédé nouveau que nous décrirons avec quelques détails : addition de solvants organiques (acétone, dioxanne, tétrahydrofurane...) à du phosphate monocalcique. Ce produit sera comparé à des échantillons de phosphate bicalcique, obtenus par les méthodes habituelles et que nous décrirons d'abord.

1° Phosphate bicalcique "Codex"

Produit d'apparence hétérogène à l'observation microscopique et pour lequel l'intensité de certaines raies des diagrammes X varie avec la granulométrie.

Phosphate très stable à température ambiante.

2° Phosphate bicalcique précipité par action de l'ammoniaque sur une solution de phosphate monocalcique.

Ce mode de précipitation a déjà été décrit (10), mais nous l'avons utilisé avec des solutions de phosphate monocalcique très concentrées (45g/l), préparées facilement en dissolvant le phosphate monocalcique (soluble dans l'eau à raison de 8g/l) dans une solution diluée d'acide phosphorique ; il suffit d'ajouter 1,4 ml de H_3PO_4 à un litre d'eau pour solubiliser 45 à 48 g de $Ca(H_2PO_4)_2\ H_2O$. Le rapport P_2O_5/CaO est voisin de 1,05.

Les solutions le plus souvent employées ont été les suivantes :

- 6 à 7 g/l $Ca(H_2PO_4)_2\ H_2O$ dites "diluées"
- 23 à 25 g/l " " " "moyennement concentrées"
- 45 à 48 g/l " " " "concentrées".

Les concentrations des solutions ammoniacales utilisées varient de 0,2 à 1,2 N.

Les précipitations ont été effectuées :

- soit par écoulement à l'aide d'une burette , à différentes vitesses , des solutions ammoniacales dans la solution de phosphate.

- soit par mélange instantané des 2 liqueurs, en employant un appareil qui sera décrit ultérieurement et qui permet de maintenir constantes les conditions de précipitation.

Les produits obtenus sont d'autant plus légers et leurs cristaux d'autant plus grands que les précipitations ont été effectuées plus lentement ; ce sont des lamelles transparentes de 40 à 300 µ, parfois groupées en rosaces.

Les mêmes observations sont valables pour des produits résultant du barbotage de NH_3 gazeux dans la solution de phosphate monocalcique.

Comme le précédent, cet hydrate est stable à la température ambiante.

3° Phosphate bicalcique préparé à partir de solvants organiques

Mme LANG-DUPONT (10) a constaté que l'addition lente d'ammoniaque diluée à une solution de phosphate monocalcique 7,56 g/l $Ca(H_2PO_4)_2\ H_2O$, permet de dépasser la valeur habituelle du pH de précipitation du phosphate bicalcique - soit 4,5 - et d'atteindre des valeurs de l'ordre de pH 6, sans que le précipité de $CaHPO_4\ 2H_2O$ apparaisse.

Dans son étude du diagramme Ca^{++} NH_4^+ PO_4^{3-} H_2O, FLATT (36) signale que le phosphate bicalcique hydraté ne se forme pas toujours dans le domaine où il constitue cependant le composé défini stable, et cet auteur envisage une sorte de sursaturation de la solution. Mais, au cours de nouvelles expériences, nous n'avons pu provoquer, par apport de germes, la précipitation de solutions de phosphate monocalcique neutralisées partiellement jusqu'à pH 6 ; au contraire, par addition de composés organiques, tels que l'acétone, le dioxanne.., le phosphate bicalcique précipite immédiatement. A la suite de cette observation, l'action de solvants organiques sur la solution de phosphate monocalcique a été étudiée : dans tous les cas, il y a formation de phosphate bicalcique (37). Nous tenterons ultérieurement d'expliquer l'action de ce solvant et de proposer un mécanisme de réaction. Disons, dès maintenant, que tout se passe comme si le phosphate monocalcique se dismutait :

$$Ca(H_2PO_4)_2\ aq. \longrightarrow CaHPO_4\ 2H_2O + H_3PO_4$$

Ces expériences étaient en cours lorsque la lecture d'un mémoire de TRAVERS et PERRON(38) nous a appris que ces auteurs avaient déjà signalé la formation de phosphates monoacides insolubles par action de l'alcool aqueux sur certains orthophosphates diaci-

des $M(H_2PO_4)_2$ (M = Ca, Mg, Zn ..), mais l'expérience nous a montré que la précipitation de la solution de $Ca(H_2PO_4)_2$ par addition d'alcool n'est que très partielle et pas immédiate ; dans les mêmes conditions, la précipitation est beaucoup plus rapide avec l'acétone et le dioxanne et les rendements sont très supérieurs.

Nous décrirons d'abord les divers modes opératoires utilisés, puis nous étudierons les produits correspondants(pris dès leur précipitation) car ils diffèrent du point de vue hydratation , stabilité de l'hydrate , aspect macroscopique et microscopique des cristaux...

Notons que dans tous les cas , une fois la précipitation terminée , l'agitation est maintenue une heure ; après repos de 45 à 50 minutes - la décantation étant très rapide - le précipité est entraîné, à l'aide de l'eau mère recueillie, sur verre fritté ; il est essoré puis séché sous vide P_2O_5. L'étude de $CaHPO_4\ 2H_2O$ précipité à l'aide de solvants nous a permis de mettre en évidence l'influence considérable d'un lavage, à l'eau ou à l'aide du solvant, sur la stabilité de l'hydrate ; nous l'expliquerons ultérieurement (p. 36). En général, aucun des échantillons considérés n'a subi de lavage ; la durée d'essorage a alors une grande importance : si elle est prolongée son effet agit dans le même sens qu'un lavage ; de toutes manières, les conditions d'essorage sont mal définies et, par suite, la reproductibilité des expériences est difficile à assurer.

A - Modes Opératoires

Ils diffèrent par la manière dont le solvant est introduit dans la solution de $Ca(H_2PO_4)_2$ et par les volumes respectifs de solvant et de solution.

a) addition lente de solvant (3 à 50 gouttes/minute) à l'aide d'une burette ou d'une ampoule à brome. La précipitation n'est pas immédiate . Le phosphate précipité se présente sous forme de grandes plaquettes minces et transparentes , d'une taille moyenne de 50 à 60 µ, certaines atteignant 200µ ; elles sont d'autant plus grandes et l'ensemble du produit d'autant plus léger que la solution de phosphate monocalcique est plus diluée et surtout que la vitesse d'écoulement est plus lente.

Le produit se déshydrate presque totalement à la température ambiante et avec une vitesse variable suivant les échantillons.

b) addition rapide de solvant. Suivant les volumes respectifs V_1 et V_2 de solvant et de solution mis en jeu, deux cas se présentent :

1° $V_1 < V_2$. Le phosphate précipité est $CaHPO_4\ 2H_2O$ qui se déshydrate aussi à la température ambiante et d'autant plus rapidement que la solution initiale de $Ca(H_2PO_4)_2$ est plus concentrée : quelques jours peuvent suffire.

2° $V_1 \geqslant V_2$. Le précipité est, en général, formé principalement de $CaHPO_4$. Il en est ainsi lorsque :

- l'introduction du solvant dans la solution aqueuse fortement agitée est presque instantanée.

- la formation du phosphate est immédiate ; en effet, si la liqueur reste limpide quelques instants avant la précipitation, le phosphate est hydraté. Il ne semble pas que cette différence doive être imputée à la nature du solvant ; cependant, avec le dioxanne et l'acétone, il est plus fréquent d'assister à une précipitation rapide que dans le cas du tétrahydrofuranne et de l'éthanol.

Il est intéressant de constater la possibilité de formation du phosphate bicalcique anhydre à température toujours inférieure à 30° C ainsi que nous avons pu le vérifier à l'aide d'un couple thermoélectrique plongeant dans le mélange phosphate monocal-

cique-solvant. Jusqu'à présent le phosphate anhydre a toujours été préparé par chauffage à l'air de $CaHPO_4\ 2H_2O$; si ce chauffage est effectué en atmosphère humide la déshydratation a lieu à température relativement plus basse ; si le phosphate bicalcique est en suspension dans l'eau , elle est extrêmement lente à 40° C et exige plusieurs heures à 75° C tandis qu'elle est accompagnée d'une hydrolyse notable (39), (40), (41), (42).

Lorsque l'on emploie des volumes égaux des deux réactifs, il arrive que l'on recueille le dihydrate ou un mélange en quantité variable de phosphate hydraté et anhydre.

c) addition de la solution de phosphate monocalcique au solvant organique-Sans nous attarder à ce mode de préparation, notons seulement que l'addition d'une solution concentrée de $Ca(H_2PO_4)_2$ à de l'acétone a fourni un phosphate bicalcique hydraté dont les cristaux sont très durs alors qu'ils sont en général légers et très friables ; c'est le seul cas où nous ayons rencontré un phosphate bicalcique d'une telle dureté.

d) précipitation en présence d'un excès de phosphate monocalcique solide- L'acétone est sans influence sur le phosphate monocalcique cristallisé même à l'ébullition. Mais, si un petit volume d'eau est ajouté aux cristaux , il se forme du phosphate bicalcique hydraté en quantité très supérieure à celle correspondant au phosphate monocalcique qui a pu se dissoudre . Tout se passe comme si, après précipitation du petit volume de solution du phosphate monocalcique , une nouvelle quantité de ce sel se dissolvait, dissolution facilitée par la formation de H_3PO_4 suivant le schéma que nous avons envisagé. (cf. p. 9)

e) emploi d'un appareil mélangeur- Dans le but de rechercher des conditions de précipitation bien définies et reproductibles, nous avons utilisé un appareil mélangeur.

Description de l'appareil

Il est inspiré du montage de JOLIBOIS (43), mais, la présence de solvants exclut l'emploi de tubes ou raccords non en verre; de plus, à cause des caractéristiques physiques (densité,viscosité..) très différentes des réactifs (solution aqueuse et solvants), il est difficile de maintenir des débits égaux . Le premier montage adopté est celui représenté sur la Fig. I. Il comporte : deux ampoules à brome soudées à la base et reliées à deux débitmètres à air.

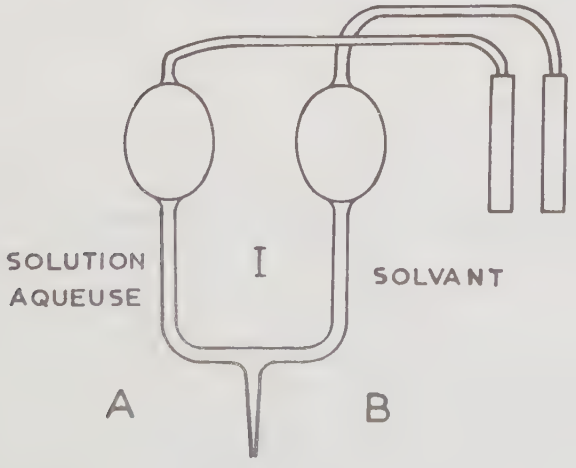


Fig. 1

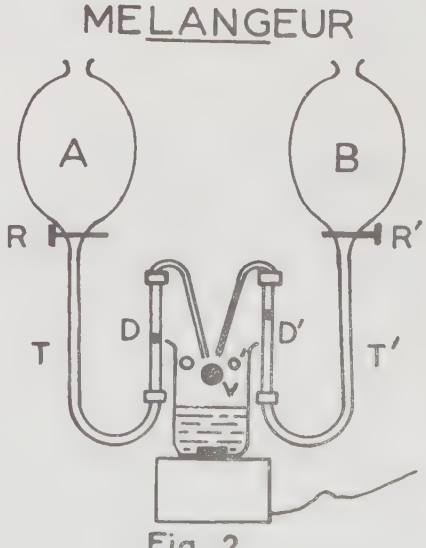


Fig. 2

Ce dispositif convient bien pour un solvant comme le dioxanne dont la densité est voisine de celle de la solution de phosphate monocalcique ; il n'en est plus de même s'il s'agit de l'acétone qui diffuse dans la branche A et provoque des précipitations prématurées.

C'est pourquoi , après quelques tâtonnements , le montage suivant a été préféré (Fig. 2) :

Deux ampoules à brome de 1 litre A et B sont fermées par des robinets R et R'. Les liquides qui s'écoulent par les tubulures T et T' traversent les débitmètres à liquides D et D' (billes et tubes en pyrex calibrés et gradués). Les deux veines liquides s'écoulent ensuite par deux orifices distincts O et O', se mélangent sur la bille de verre V où se forme un précipité gélatineux, puis sont recueillies dans un bécher ; le précipité cristallise alors rapidement au sein du liquide agité.

Dans tous les cas où ce dispositif a été utilisé, le précipité est du phosphate bicalcique hydraté, parfois accompagné d'une petite quantité de phosphate anhydre.

B - Nature du solvant

Les solvants organiques suivants ont été utilisés :

- cétones aliphatiques ou aromatique : acétone, méthyléthylcétone, acétophénone
- aldéhydes : aldéhyde formique, benzoïque
- composés hétérocycliques oxygénés : tétrahydrofuranne, tétrahydropyranne, dioxanne.

Pour certains d'entre eux, miscibles à l'eau(acétone,tétrahydrofuranne,dioxanne) la précipitation est rapide et presque complète ; elle est plus difficile avec ceux qui ne sont pas miscibles à l'eau (acétophénone, méthyléthylcétone, aldéhydes formique et benzoïque).

C - Rendement

Il est calculé d'après le poids du phosphate bicalcique recueilli par rapport à la quantité de phosphate monocalcique mise en jeu ou par dosage de la chaux restée en solution. Les rendements sont meilleurs avec le dioxanne qu'avec l'acétone . Ils sont de l'ordre de 80 % si les préparations sont effectuées à l'aide du mélangeur et peuvent atteindre 90 % si le solvant est ajouté lentement à une solution diluée de phosphate monocalcique.

D - Mécanisme de la réaction

Nous ne proposerons pas dans cet exposé un mécanisme de réaction faisant intervenir le solvant - Tout se passe comme si le phosphate monocalcique se dismutait en solution selon le schéma :

$$Ca(H_2PO_4)_2 \text{ aq.} \longrightarrow CaHPO_4\ 2H_2O + H_3PO_4$$

Il est probable que le caractère basique manifesté par la plupart des solvants utilisés peut expliquer la formation du phosphate bicalcique.

Nous avons constaté que l'on peut suivre, à l'aide d'un pH mètre, la précipitation provoquée par addition d'acétone ; bien que les mesures du pH n'aient qu'une valeur indicative dans un tel milieu, nous observons le début de la précipitation pour pH = 4,4 c'est-à-dire la valeur habituelle . Le rôle exact du solvant sera examiné dans l'étude qui fait l'objet de notre seconde thèse.

CHAPITRE II

DESHYDRATATION du PHOSPHATE BICALCIQUE HYDRATE $CaHPO_4\ 2H_2O$

Plan

A / Déshydratation par chauffage à l'air

1° Chauffages (vitesse 100 ou 150°/h)

- phosphate bicalcique obtenu par les méthodes classiques
- phosphate bicalcique précipité à l'aide de solvants

2° Chauffages isothermes

- influence du broyage

Conclusion

B / Déshydratation à la température ambiante

1° Phosphate bicalcique dont le taux de déshydratation à 170°C est < 10 %.

- conservation en atmosphère sèche (en présence de P_2O_5).
- conservation en atmosphère d'humidité constante et connue.
- conservation en flacon bouché.

2° Phosphate bicalcique dont le taux de déshydratation à 170°C est > 10 %.

- conservation en atmosphère sèche
- conservation en atmosphère d'humidité connue
- conservation en flacon bouché.

Nous avons signalé (p. 5) que, d'après l'examen des spectres infrarouge, il y avait lieu de distinguer de l'eau plus ou moins "liée" dans l'hydrate $CaHPO_4\ 2H_2O$. Dans le présent chapitre, nous utiliserons ce résultat qui nous conduira à la notion de "mobilité" des molécules d'eau, notion qui facilitera l'interprétation des courbes d'A.T.G. Mais, il faut insister sur le fait que l'existence d'eau plus ou moins liée n'implique absolument pas un départ plus facile de l'eau moins liée ; en particulier le semi-palier situé entre 140° et 170°C, que l'on observe sur toutes les courbes d'A.T.G., ne sépare pas deux domaines, correspondant respectivement à de l'eau moins liée (au-dessous de 140°C) et à de l'eau plus liée (au-dessus de 170°C). En anticipant sur les résultats de la nouvelle étude, entreprise à l'aide de la spectroscopie I.R. et de R.M.N. (Ch. V), nous dirons qu'il faut plus précisément envisager l'existence d'eau plus et moins liée et ceci, non seulement dans l'hydrate initial, mais à n'importe quel stade de sa déshydratation, à condition qu'elle soit réalisée par chauffages progressifs.

Quelle que soit son origine, le phosphate bicalcique se déshydrate par chauffage à l'air, mais une déshydratation spontanée à la température ambiante, au cours du stoc-

kage, caractérise les produits préparés à partir de solvants organiques. Nous étudierons donc successivement :

1° La déshydratation par chauffage à l'air du phosphate bicalcique provenant de différentes origines . Nous avons attribué aux échantillons étudiés les dénominations suivantes :

- phosphate "codex" : précipitation du phosphate disodique par le chlorure de calcium.
- phosphate "M.A." : précipitation du phosphate monocalcique par l'ammoniac (solution ou gaz).
- phosphate "solvant" : précipitation du phosphate monocalcique par un solvant organique.

2° La déshydratation à la température ambiante du phosphate bicalcique précipité à l'aide d'un solvant.

A / Déshydratation par chauffage à l'air

Toutes les expériences sont faites à la thermobalance CHEVENARD ; les chauffages sont effectués suivant des lois de chauffe linéaires, parfois on a recours à des traitements isothermes.

1° Chauffages (vitesse 100 ou 150°/h)

Il y a lieu de distinguer : d'une part, les courbes déjà décrites dans la littérature correspondant à du phosphate bicalcique hydraté préparé selon les méthodes connues, et d'autre part, les courbes non encore étudiées relatives au phosphate bicalcique précipité à l'aide de solvants.

α) Phosphate bicalcique obtenu par les méthodes classiques

Parmi elles, citons : la double décomposition entre le phosphate disodique et le chlorure de calcium (méthode codex), et, l'addition d'ammoniaque ou d'eau de chaux à une solution de phosphate monocalcique de diverses concentrations . Quel que soit le mode de préparation , l'allure générale des courbes ne varie pas : début de déshydratation vers 80°C , ralentissement de 140 à 170°C , suivi d'une nouvelle accélération. Vers 210°C, le phosphate bicalcique est sensiblement anhydre ; puis, après un nouveau ralentissement de 210° à 380°C, le pyrophosphate se forme rapidement (Fig. 3).

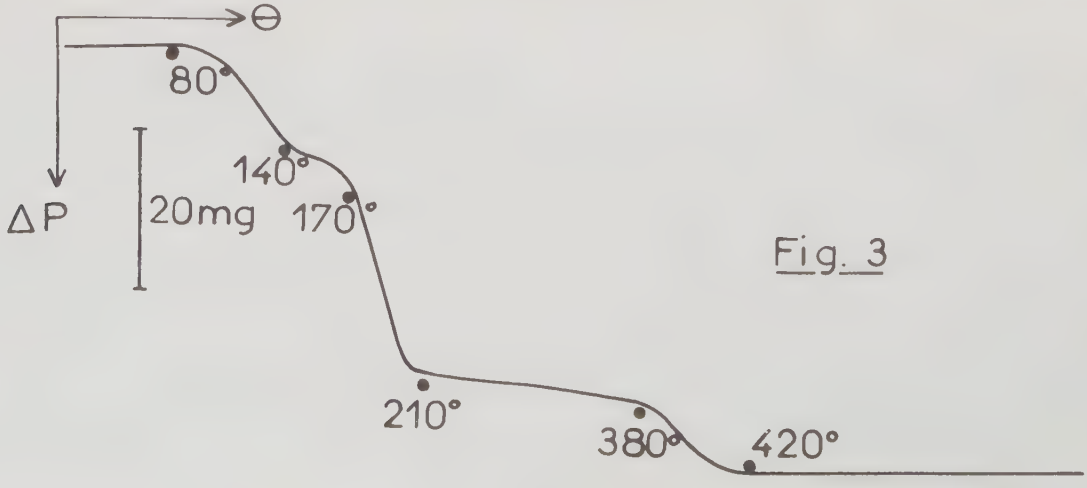


Fig. 3

Il est important de remarquer que :

1) Le départ d'eau avant 170°C correspond à une perte très variable : 2 à 10 % suivant le mode de préparation du produit.

2) Le ralentissement de 140° à 170°C est plus ou moins marqué suivant l'origine du produit. Il disparait même parfois : c'est le cas de la précipitation par l'eau de chaux (10) ; la déshydratation semble alors s'effectuer d'une manière continue.

3) La déshydratation arrêtée à 210°C fournit un phosphate bicalcique qui n'est pas pur ; à cette température, la perte est voisine de 20 % alors que la perte théorique est de 20,9 %.

4) Si au cours d'un enregistrement thermogravimétrique, on effectue une trempe (par exemple, vers 120°C), un nouveau chauffage montre que la déshydratation ne reprend que lorsque la température de 120°C est à nouveau atteinte.

5) Notons , de plus , que le semi-palier 140°-170°C ne correspond pas à un hydrate intermédiaire ; le taux de déshydratation à ce niveau est, en effet, très variable suivant les différentes préparations de phosphate bicalcique. Il n'a jamais été possible de mettre en évidence un hydrate intermédiaire et toutes les observations faites au cours de cette étude montrent qu'un tel hydrate n'existe pas.

β) Phosphate bicalcique précipité à l'aide de solvants

L'étude est faite sur des profuits fraîchement préparés . Les courbes ont l'allure générale des précédentes et l'on peut relever sensiblement les mêmes températures remarquables : 80°C , 140 à 170°C , 210°C. Les différences entre les pertes de poids au niveau du semi-palier (140°-170°C) ne peuvent être attribuées, comme dans le cas précédent, au fait que les produits résultent de modes de préparation distincts; en effet, le même mode opératoire est adopté lors de l'emploi des divers solvants. Toutefois, les so-

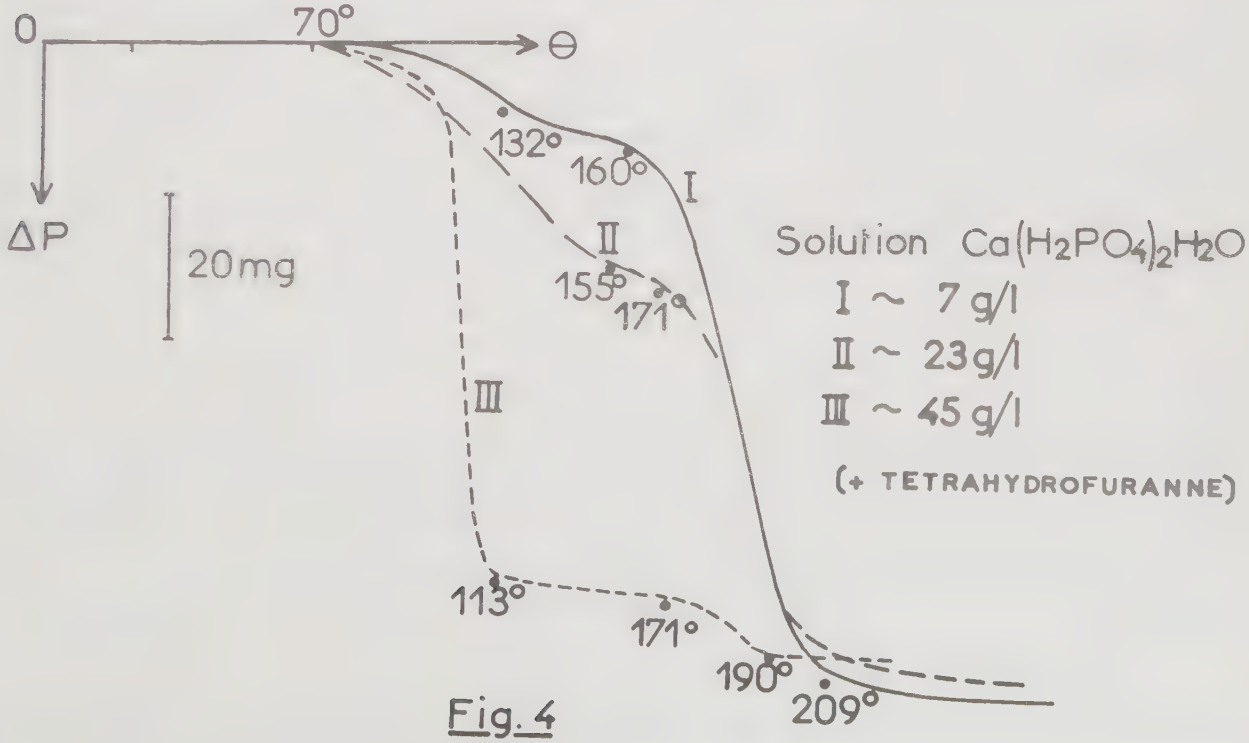


Fig. 4

lutions de phosphate monocalcique utilisées ont des concentrations variables et le phosphate recueilli a été soumis à des lavages et essorages plus ou moins poussés ; aussi, les observations suivantes ont-elles été faites :

- pour des produits non lavés et peu essorés, le taux de déshydratation à 170°C est d'autant plus important que la solution de phosphate monocalcique initiale est plus concentrée (Fig. 4).

- au contraire , pour un produit préparé à partir d'une solution de phosphate monocalcique à 45 g/l puis lavé ou à la rigueur très bien essoré, la perte à 170°C est faible (2 à 5 %) . Une conséquence importante résultant de cette différence de traitement sera examinée ultérieurement (cf. p. 36).

Comme précédemment, le produit obtenu vers 210°C n'est pas $CaHPO_4$ pur ; la perte d'eau est toujours inférieure à la théorie (20,9 %) et les chromatogrammes confirment l'existence de traces de pyrophosphate; les traces d'orthophosphate sont encore visibles sur les chromatogrammes des produits trempés à 400°C.

2° Chauffages isothermes

Une analyse thermogravimétrique débutant par un chauffage suivant une loi linéaire est poursuivie à température constante θ jusqu'à réaliser le poids constant de l'échantillon.

- pour $170°C < \theta < 210°C$, le phosphate sensiblement anhydre est obtenu.

- pour $80°C < \theta < 140°C$, la perte de poids est celle qui correspond au niveau du semi-palier (140°-170°C) étant entendu, comme nous l'avons dit, que ce semi-palier n'indique pas l'existence d'un hydrate intermédiaire.

Influence du broyage au cours de la déshydratation

La série d'expériences suivantes a été effectuée sur un phosphate bicalcique précipité au mélangeur par l'action de l'acétone sur une solution à 45 g/l de phosphate monocalcique (Fig. 5).

α) dans une première expérience : chauffage jusqu'à 120°C (à 150°/h), puis régulation durant 8 h ; la perte à poids constant $\Delta P = 4,2$ % est celle qui correspond au semi-palier (140°-170°C).

Après refroidissement , le produit est soumis au même chauffage (150°/h) que ci-dessus . Il faut atteindre une température voisine de 170°C, c'est-à-dire celle qui correspond à la perte de poids de 4,2 %, pour enregistrer une nouvelle perte.

β) dans une deuxième expérience : chauffage à 120°C pendant 8 h ; $\Delta P = 4,2$ % comme ci-dessus.

Après refroidissement , le produit est soumis à un broyage poussé avant d'être porté à nouveau à 120° et maintenu à cette température jusqu'à poids constant. La courbe enregistrée a la même allure que la précédente mais les pertes de poids sont plus faibles (0,7 % à 120°C - 1,8 % après régulation).

Après un second broyage et un troisième enregistrement, les pertes de poids sont encore plus faibles (0,55 % à 120°C) , mais il est facile de voir un tracé semblable aux précédents.

Cet ensemble d'expériences montre que le renouvellement de la surface provoque un nouveau départ d'eau du phosphate bicalcique hydraté , du moins à basse température. Ce procédé ne permet pas d'éliminer les deux molécules d'eau nécessaires pour obtenir le phosphate anhydre. Dans le cas étudié, la limite atteinte est voisine de 7 %.

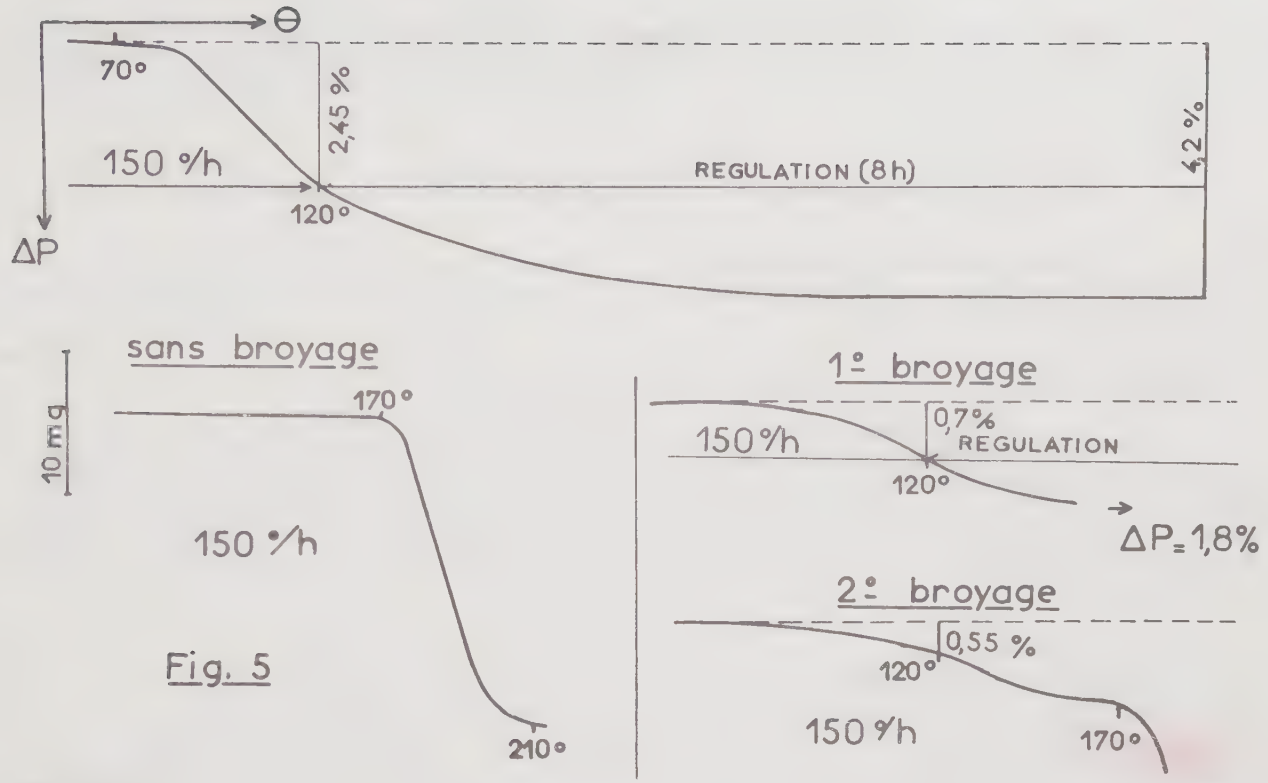


Fig. 5

Conclusion

Quelle que soit l'origine du phosphate bicalcique :

1° L'allure générale de la déshydratation reste inchangée, mais si les courbes de thermobalance (en loi de chauffe linéaire) mettent en évidence les mêmes températures caractéristiques , les pertes de poids sont extrêmement variables à une température donnée ; au-dessus de 170°C, on atteint le phosphate anhydre.

2° Pour tout chauffage isotherme, à $100°C < \theta < 140°C$, le taux de déshydratation tend vers une limite qui pour chaque produit est la perte correspondant à celle du semi-palier (140°-170°C), limite qui varie avec la nature du produit.

Cette constatation exclut l'existence de tout hydrate intermédiaire, ce que confirme l'examen des diagrammes X ; les produits en cours de déshydratation sont des mélanges de phosphates anhydre et hydraté.

3° Le phosphate bicalcique anhydre pur ne peut être obtenu dans ces conditions ; dans l'intervalle de température 210°-400°C , la déshydratation de l'orthophosphate se termine tandis que le pyrophosphate apparaît ; les chromatogrammes (Ch.VI) montrent que l'orthophosphate et le pyrophosphate coexistent dans ce domaine ; au-delà de 400°C, le pyrophosphate subsiste seul.

4° Une certaine influence de la surface du produit sur la déshydratation a été mise en évidence . Elle se manifestera dans d'autres conditions qui seront décrites ultérieurement.

B / Déshydratation à la température ambiante

Seuls les échantillons de phosphate bicalcique hydraté "solvant" et n'ayant subi qu'un lavage succinct se déshydratent à la température ambiante. Leur évolution au cours du temps est plus ou moins rapide et dépend des conditions de conservation que l'on peut grouper ainsi :

- atmosphère sèche (P_2O_5)
- atmosphère d'humidité constante et connue
- flacon bouché

La déshydratation a été suivie à l'aide des courbes d'A.T.G. dont l'allure met en évidence le degré et le mode d'évolution du phosphate ; elles permettent une étude comparative :

- d'une part, d'un échantillon d'une même souche, en fonction du temps,
- d'autre part, d'échantillons de souches différentes.

La température de 170°C est arbitraire et dépend de la loi de chauffe ; la température déterminée par chauffage isotherme est beaucoup plus caractéristique et nous avons vu que dès 120°C le taux de déshydratation correspondant à celui du semi-palier (140°-170°C) pouvait être atteint après 8 h . Toutefois, pour la commodité de l'exposé, nous avons classé ces différents phosphates d'après leurs taux de déshydratation à 170°. Ceci nous a conduit à envisager deux cas :

1° Phosphate bicalcique dont le taux de déshydratation à 170°C est < 10 %

Nous donnons en premier lieu la représentation schématique d'une courbe de déshydratation sur laquelle sont délimitées les valeurs P, P_1,.... des différents taux de déshydratation correspondant à des stades bien déterminés (Fig. 6).

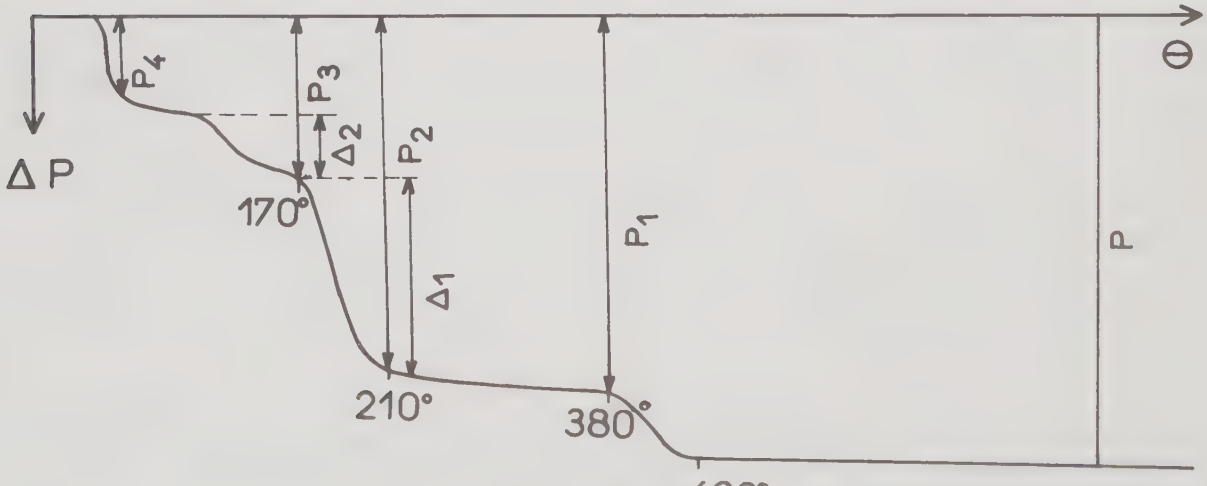


Fig. 6

a) conservation en atmosphère sèche (en présence de P_2O_5)

Les produits sont relativement stables et les courbes de thermobalance, enregistrées à différentes époques, conservent la même allure que celles déjà connues. La perte de poids totale P ne diminue que lentement en fonction du temps . Pour le produit 102

préparé au mélangeur à partir de l'acétone et d'une solution à 45 g/l de phosphate monocalcique, P a varié de 26,2 à 25,8 % en l'espace de six mois. Cependant le taux de déshydratation P_3 à 170°C a tendance à décroître relativement plus vite ; il est passé de 4,2 à 2,4 % pendant le même temps. Cette observation est encore plus nette avec le produit 70 (Fig. 7) pour lequel le tableau I retrace une partie de l'évolution.

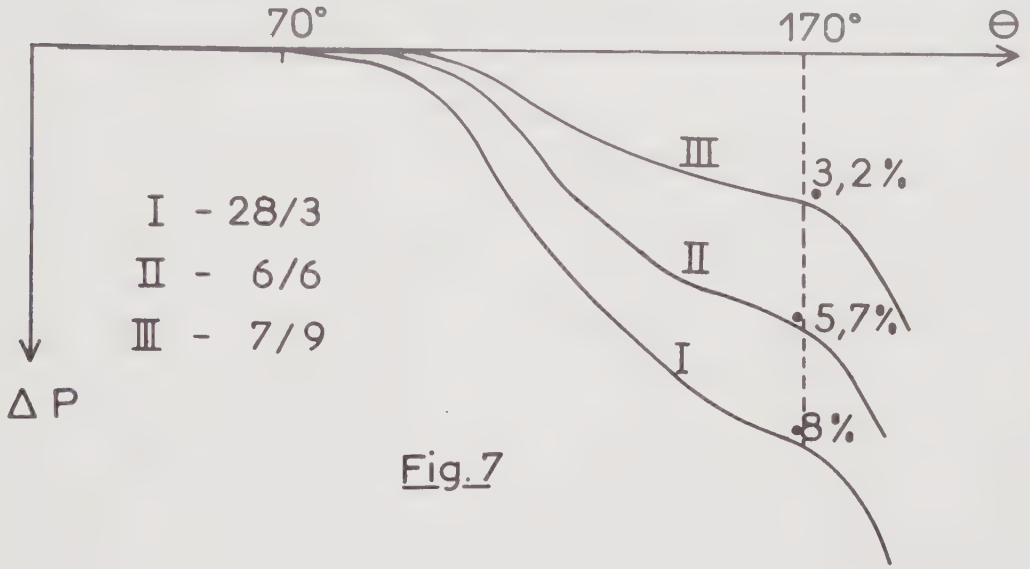


Fig. 7

Tableau I

Dates	Taux de déshydratation à 170°C P_3	Taux de déshydratation à 210°C P_2	Perte totale P	P_2/P_3
28/3	8,1 %	16,1 %	22,9 %	2
6/6	5,9	16,2	22,3	2,74
20/7	4,15	15,35	-	3,7
7/9	3,2	15,3	21,27	4,78

Bien que la perte totale P et la perte à 210°C P_2 varient peu, il y a évolution en fonction du temps : en effet, le taux de déshydratation P_3 à 170°C diminue constamment et la valeur du rapport P_2/P_3 passe de 2 à 4,78 . Il faut donc envisager en fonction du temps une certaine "mobilité" des molécules d'eau puisque leur élimination de part et d'autre de 170°C est modifiée.

Nous tenons à insister sur le fait que ce terme "mobilité" ne doit pas être pris dans un sens strict (déplacement des molécules à l'intérieur du réseau), mais qu'il ne représente qu'une image essayant de rendre compte des faits expérimentaux.

b) conservation en atmosphère d'humidité constante et connue

Réalisée dans une enceinte contenant une solution d'acide sulfurique à 30 % , la tension de vapeur d'eau est de 17 à 18 mm Hg entre 15 et 20°C.

Les analyses thermogravimétriques d'échantillons prélevés à 48 h d'intervalle mettent en évidence une déshydratation rapide du phosphate en fonction du temps. Une période de l'évolution du phosphate 70 ainsi conservé est résumée dans le tableau II.

Tableau II

Dates	θ des lères pertes	Taux de déshydratation à 170°C P'_3	Taux de déshydratation à 210°C P'_2	Perte totale P'	P'_2/P'_3
23/3	66 °C	8,5 %	16,8 %	22,9 %	1,97
25/3	70	7	14,2	21	2,03
27/3	88	5,6	12,35	19,1	2,20
29/3	90	4,75	10,35	17	2,17

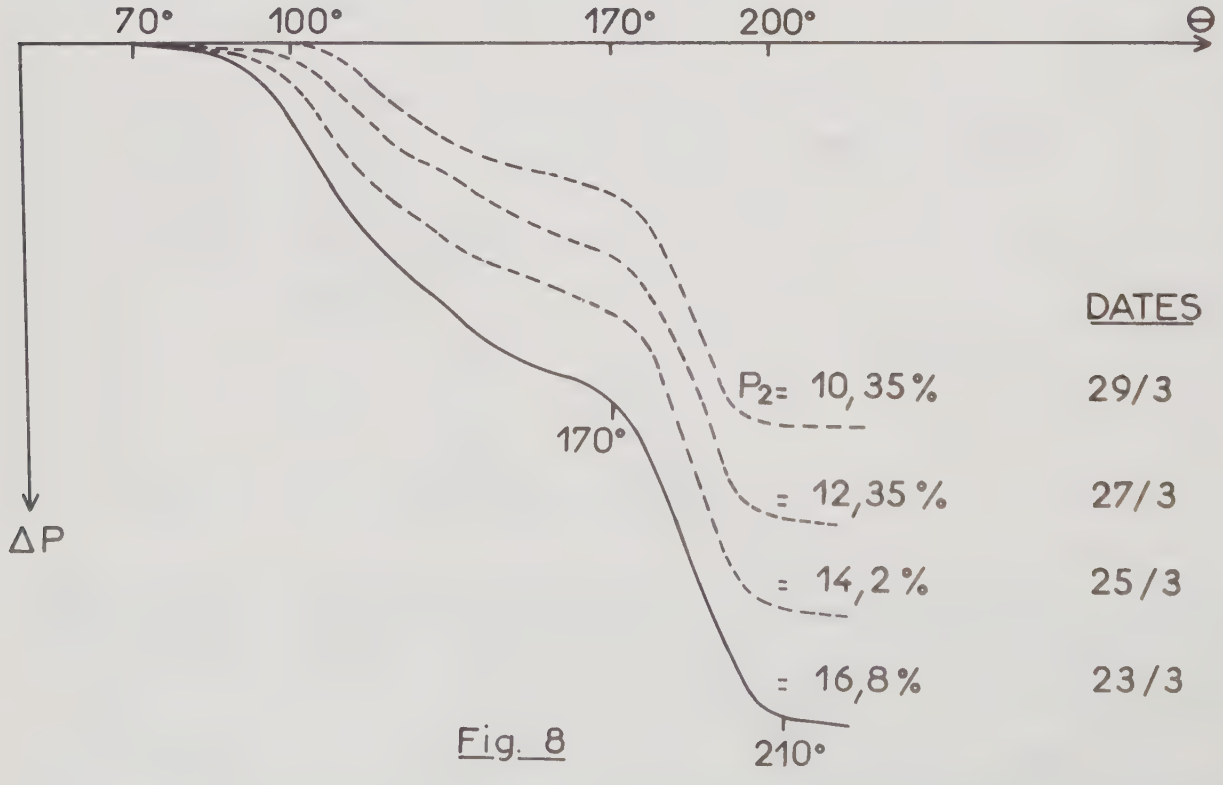


Fig. 8

Les courbes de déshydratation présentent l'allure habituelle (Fig. 8). Le fait que les premiers départs d'eau ont lieu à des températures de plus en plus élevées montre que la fraction qui demeure hydratée paraît acquérir une plus grande stabilité.

Pour les températures remarquables (170°, 210°, 700°C) nous avons relevé sur les différents enregistrements les pertes de poids : P' , P'_2 , P'_3 (Fig. 9) et tracé les courbes : $P' = f(t)$, $P'_2 = f(t)$, $P'_3 = f(t)$ (t étant le temps) . Nous choisissons ici les termes P', P'_2, P'_3 ..., au lieu de P, P_2, P_3 ..., pour montrer qu'il ne s'agit plus initialement de $CaHPO_4\ 2H_2O$ mais d'un mélange de $CaHPO_4\ 2H_2O$ et de $CaHPO_4$.

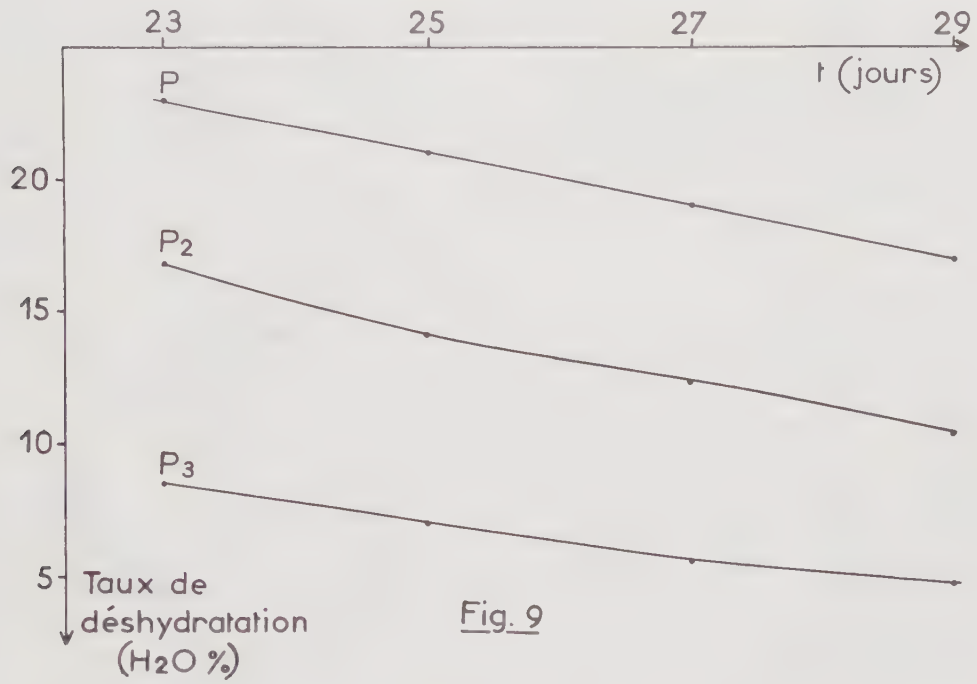


Fig. 9

Pour des taux de déshydratation limités , et compte tenu que les déterminations graphiques des pertes de poids sont souvent peu précises , ces courbes sont approximativement des droites ; l'évolution du produit est à peu près régulière, ce que montre également la valeur sensiblement constante du rapport P_2/P_3 (Tableau II) . Toutefois , nous constatons que cette valeur croît légèrement ; cette variation peut être imputée , comme dans le cas précédent, à la mobilité des molécules d'eau. Mais il faut remarquer que, si le phosphate est conservé en atmosphère humide , il peut y avoir superposition de deux phénomènes :

- déshydratation proprement dite , les molécules d'eau n'étant pas retenues par le produit.

- mobilité éventuelle des molécules d'eau avec augmentation relative du pourcentage d'eau éliminée au-dessus de 170°C.

Le premier phénomène étant beaucoup plus rapide que le second peut masquer celui-ci, d'où la valeur sensiblement constante du rapport P_2/P_3.

c) conservation en flacon bouché

Si la perte de poids totale n'accuse qu'une légère diminution en fonction du temps, une évolution très nette au sein du produit est mise en évidence par l'aspect macroscopique, par les diagrammes X et surtout par la modification du tracé des courbes de thermobalance.

EVOLUTION d'un PHOSPHATE "SOLVANT" CONSERVE en FLACON BOUCHE

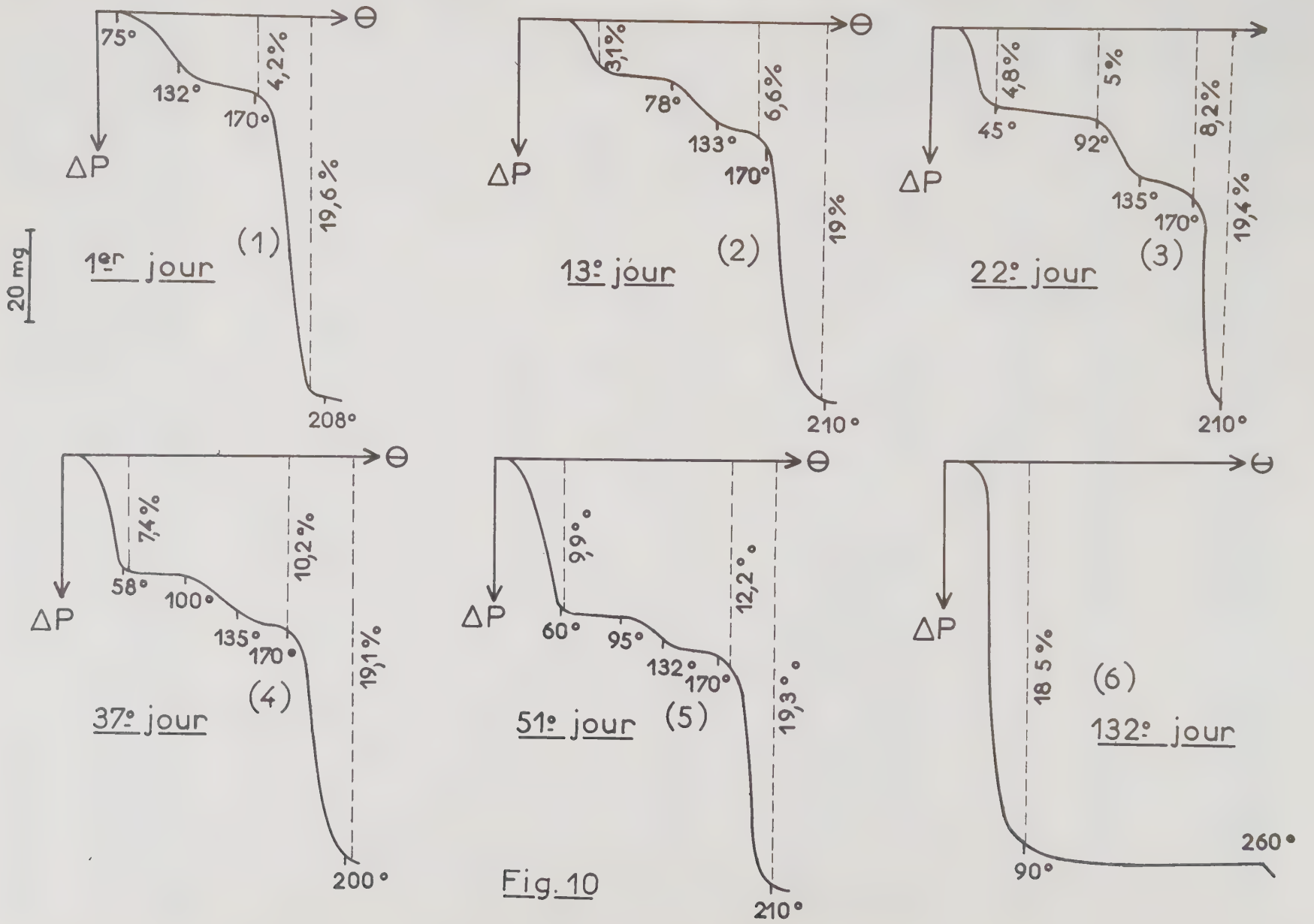


Fig. 10

- aspect macroscopique : le phosphate, qui au départ était une poudre légère bien cristallisée, devient dense et humide, se prenant en masse et collant aux parois.

- aspect microscopique : la taille des cristaux (différente initialement suivant la méthode de précipitation) diminue progressivement ; elle peut varier de 100 µ à 2 µ. Les petits cristaux forment des amas compacts qui seraient constitués de phosphate anhydre.

- courbes de thermobalance : c'est la modification du tracé de ces courbes qui donne la preuve la plus nette de l'évolution du phosphate initial maintenu sous sa propre tension de vapeur d'eau.

Exemple : Phosphate bicalcique hydraté 102

Il provient de la précipitation au mélangeur d'une solution à 45 g/l de phosphate monocalcique par l'acétone . Ce phosphate non lavé et essoré est soumis à l'A.T.G. qui met en évidence son évolution caractéristique (Fig. 10) :

α) Produit fraîchement précipité (aussitôt après séchage sous vide). La courbe est semblable à celle des produits habituels :

- début de déshydratation : 73°C
- départ d'eau de 73° à 140°C, avec une perte plus rapide à partir de 100°C
- ralentissement de 140° à 170°C (P_3 = 4,2 %)
- nouveau départ rapide de 170° à 210°C (P_2 = 19,6 %)
- formation de pyrophosphate à $\theta > 420$°C (P = 26 %).

β) Evolution en fonction du temps :

- après quelques jours, une partie de l'eau d'hydratation se dégage dès le début du chauffage ; c'est une eau qui est devenue "libre" et qui peut être éliminée à température ambiante, par séchage à l'air, plus rapidement sous vide ; la perte P_4, correspondant à cette eau, augmente progressivement : elle est de 3,1 % après 13 jours, de 10,4 % après 54 jours et de 18,5 % après 132 jours.

- la perte totale à 170° (P_3) croît aussi en fonction du temps. Elle est constituée :

a) de l'eau "libre" (P_4) dont il vient d'être question et dont la quantité augmente.

b) d'eau "liée" ($\Delta_2 = P_3 - P_4$) dont la quantité diminue avec le temps.

- la perte totale à 210°C ($P_2 = P_3 + \Delta_1$) varie peu, le phosphate retenant presque toute son eau initiale , soit sous forme d'eau "libre" (P_4) , soit sous forme d'eau plus ou moins "liée" ($\Delta_1 + \Delta_2$) . Cependant l'évaporation inévitable d'une certaine quantité d'eau "libre" pendant la mise en route de l'expérience explique la dispersion des valeurs de P_2.

En fin d'évolution, la déshydratation est achevée mais le phosphate anhydre retient toute l'eau qui est alors devenue "libre". C'est ainsi qu'apparemment un phosphate bicalcique a une perte de poids totale voisine de 26 % après calcination bien que son diagramme X soit celui du phosphate bicalcique anhydre ; or, la perte de poids à 700°C correspondant au passage de $CaHPO_4$ à $Ca_2P_2O_7$ est de 6,6 %.

A partir des données du tableau III , il est possible de construire le diagramme (Fig. 11) qui explicite l'évolution que nous venons de décrire . Nous voyons que les courbes sont des droites pendant une portion importante de l'évolution réactionnelle (13e au 54e jour). Il y aurait là encore superposition de deux phénomènes :

- déshydratation proprement dite, mais cette fois les molécules d'eau restent fixées sur le produit.
- "mobilité" des molécules d'eau avec diminution relative du pourcentage d'eau éliminée au-dessus de 170°C.

Tableau III

Temps jours	θ fin de départ de l'eau "libre"	% d'eau "libre" (P_4)	Taux de déshydr. à 170°C (P_3)	% d'eau "liée" à 170°C ($\Delta_2 = P_3 - P_4$)	Taux de déshydr. à 210°C (P_2)	% d'eau "liée" élim. entre 170-210°C ($\Delta_1 = P_2 - P_3$)	% d'eau "liée" élim. à 210°C	$\frac{\Delta_1 + \Delta_2}{\Delta_2}$
1	-	0	4,2 %	4,2 %	19,6 %	15,4 %	19,6 %	4,66
13	-	3,1 %	6,6	3,5	19	12,4	15,9	4,54
22	45°C	4,8	8,2	3,4	19,4	11,2	14,6	4,29
30	55	6,05	9,1	3,05	19,1	10	13,05	4,27
37	61	7,4	10,2	2,8	19,1	8,9	11,7	4,18
51	60	9,9	12,2	2,3	19,3	7,1	9,4	4,08
54	66	10,4	12,65	2,25	19,4	6,75	9	4
132	90	18,5	18,5	0	18,5	0	0	0

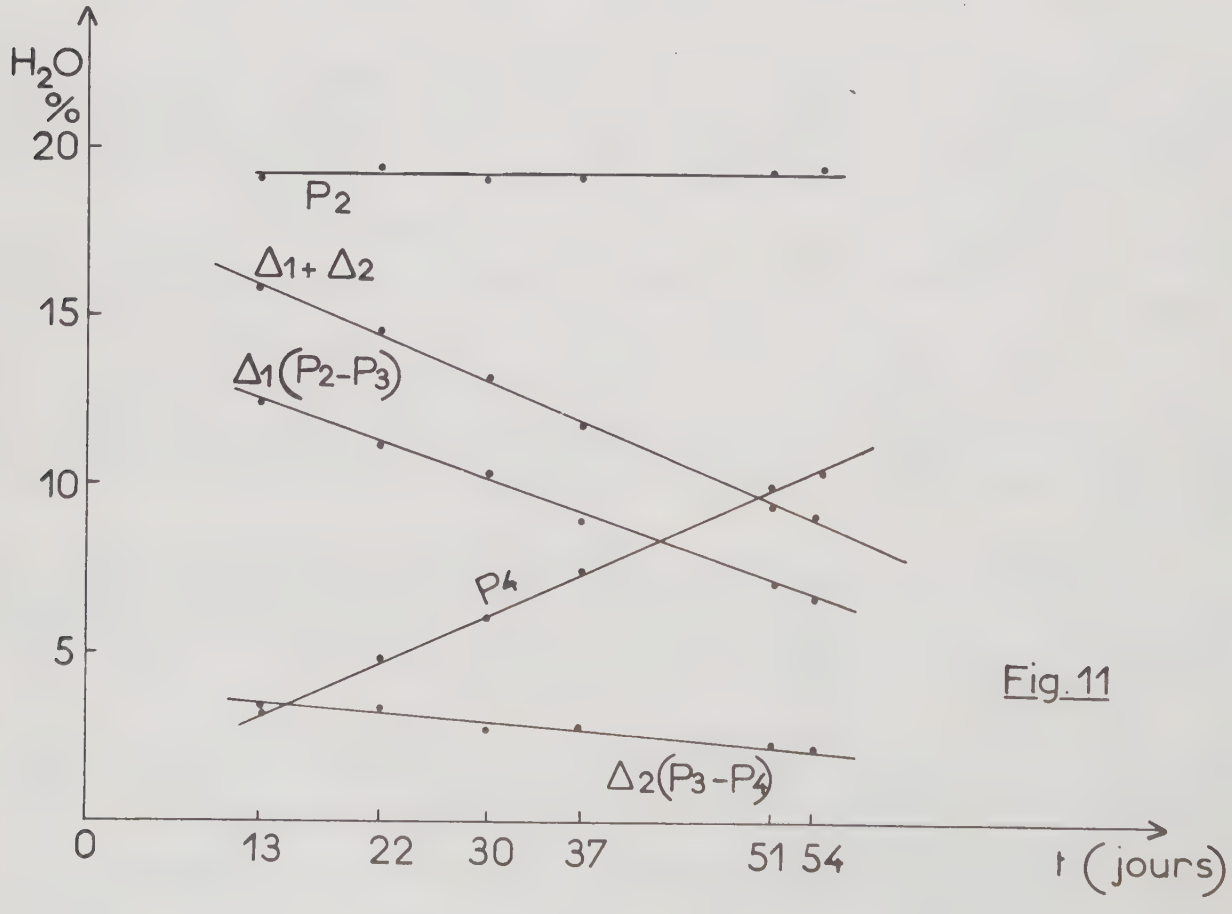


Fig. 11

2° Phosphate bicalcique dont le taux de déshydratation à 170°C est > 10 %

Nous n'avons préparé qu'un nombre limité d'échantillons de phosphate bicalcique pour lesquels le taux de déshydratation à 170°C oscille entre 10 et 15 % ; de plus, la reproductibilité est difficile , c'est pourquoi nous envisageons particulièrement ceux dont le taux de déshydratation à 170°C est voisin de 18 % ; ces phosphates, précipités au mélangeur par addition d'acétone à une solution concentrée de phosphate monocalcique, ont été essorés très rapidement avant d'être séchés sur P_2O_5 sous vide de trompe à eau.

La courbe 1 (Fig. 12) est celle du produit fraîchement précipité dont le taux de déshydratation à 170°C est de 17,5 %.

a) en atmosphère sèche (courbe 2) - Le taux de déshydratation à 170°C diminue lentement : 15,4 % après un mois (au lieu de 17,5 %) tandis que la perte totale ne varie pas sensiblement : elle passe dans le même laps de temps de 26,3 à 26,15 %. L'évolution est donc semblable à celle étudiée dans le cas d'un phosphate dont le taux de déshydratation à 170°C est nettement plus faible (< 10 %) ; elle se traduit :

- par une déshydratation lente et même inexistante si le produit est conservé sous vide sec.
- par une mobilité des molécules d'eau avec augmentation de la proportion d'eau qui s'élimine à $\theta > 170°C$.

b) en atmosphère d'humidité connue (courbes 3 et 4) - Après six jours, nous constatons que la perte totale P a diminué (23 % , au lieu de 26,3 %) et que la courbe d'A.T.G. n'a plus du tout l'allure de celle du produit de départ, mais est identique à celles décrites jusqu'à présent :

début de déshydratation à 80°C
ralentissement entre 140° et 170°C (P_3 = 6,6 %)
nouveau départ d'eau de 170° à 210°C.

Donc en quelques jours, la transformation est très nette :

- d'une part, il y a dégagement continu d'eau de 80° à 140°C alors que la courbe 1 présentait un semi-palier dans l'intervalle 125°-170°C.

- d'autre part, le dégagement d'eau est devenu beaucoup plus important entre 170° et 210°C (9,6 % au lieu de 2,25 % avec un rapport P_2/P_3 = 2,44 au lieu de 1,13).

La mobilité des molécules d'eau est donc une fois encore mise en évidence et ici d'une manière particulièrement nette.

L'évolution se poursuit alors comme dans le cas où le taux de déshydratation à 170°C est < 10 % (Cf. p. 20) mais plus rapidement ; après un mois , le phosphate bicalcique est presque anhydre (P = 9,6 % au lieu de 6,6 % théorique).

c) en flacon bouché - Nous constatons la même transformation rapide . Après cinq jours, l'allure de la courbe 5 est totalement différente de celle du produit de départ :

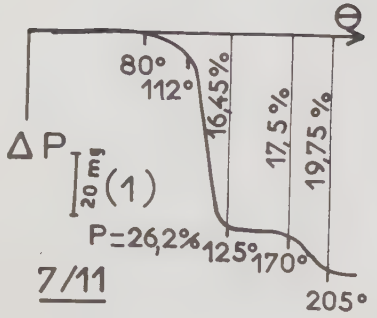
- dès le début du chauffage et jusqu'à 52°C : important départ d'eau (5 %) ; il s'agit d'eau "libre" qui s'élimine par simple séchage à l'air ainsi qu'on a pu le constater au cours d'autres essais.

- à partir de 52°C : ralentissement net jusqu'à 90°C.

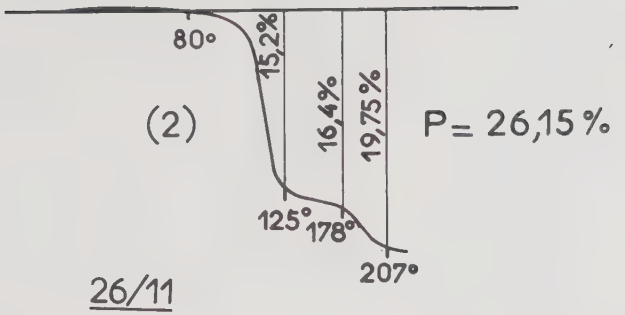
- de 90° à 210°C : nouveau départ d'eau, mais le tracé de la courbe est différent de celui observé , dans le même intervalle de température , pour le produit "frais" . Le taux de déshydratation à 170°C n'est que de 10,2 % au lieu de 17,5 % et celui entre 170° et 210°C est beaucoup plus important que sur le produit "frais" (9,1 % au lieu de 2,25 %).

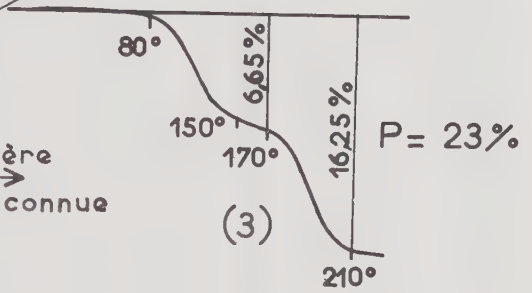
EVOLUTION d'un PHOSPHATE "SOLVANT"

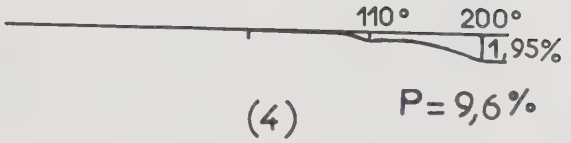
(P ≃ 18%)



En atmosphère sèche

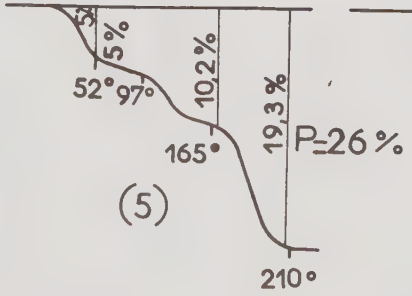


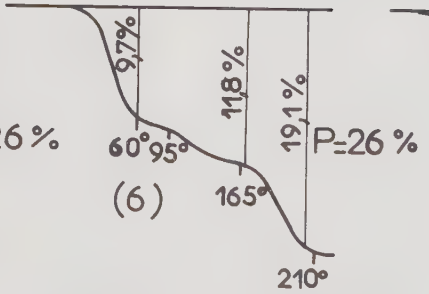




En atmosphère d'humidité connue

En flacon fermé





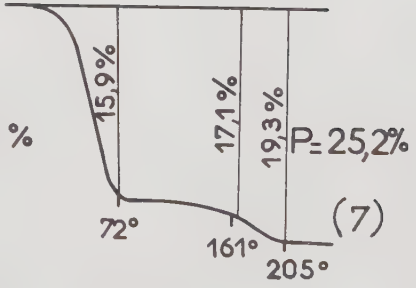


Fig. 12

Tout se passe comme si l'eau éliminée entre 70° et 125°C dans le cas du phosphate fraîchement précipité se scindait pour donner une eau "libre" (5 % à 52°C) et une eau "liée" qui s'élimine en partie au-dessus de 170°C car la perte entre 170° et 210°C sur ce produit évolué est supérieure à celle observée sur le produit initial . Donc, la déshydratation est rapide et la mobilité des molécules d'eau très nette au début de l'évolution ; ultérieurement, d'après les courbes 6 et 7, la déshydratation devient prédominante et s'effectue comme pour les produits dont la perte de poids à 170°C est inférieure à 10 ‰.

Après un mois, le phosphate est presque anhydre.

En résumé

- en atmosphère sèche, les produits sont stables quant à la perte totale P qui demeure voisine de 26 % , mais une mobilité des molécules d'eau a été mise en évidence ; elle se traduit par une évolution du phosphate telle que la quantité d'eau éliminée à $\theta > 170°C$ augmente.

- en atmosphère d'humidité connue, le phosphate se déshydrate progressivement ; deux cas sont à distinguer :

$P_3 < 10$ % : la mobilité des molécules d'eau est probablement masquée par la déshydratation qui est rapide.

$P_3 \simeq 18$ % : les molécules d'eau sont très mobiles dès le début de l'évolution ; cette mobilité n'est plus décelable ensuite car elle est masquée par la déshydratation.

- en flacon bouché, la déshydratation est très rapide et la mobilité des molécules d'eau est très nette ; elle est d'autant plus sensible que l'instabilité de l'hydrate est plus grande (Ch. IV).

La mobilité des molécules d'eau correspond à un phénomène nouveau non encore signalé à notre connaissance ; c'est pourquoi nous l'avons étudiée (Ch. V) avec des méthodes appropriées, telles que : la spectroscopie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire.

CHAPITRE III

DESHYDRATATION EN ATMOSPHERE DE VAPEUR D'EAU

ETUDE CINETIQUE

Plan

I - Description de l'appareil

II - Etude de la déshydratation

A) Phosphate bicalcique "Codex"
Description générale des courbes

a) influence de la pression de vapeur d'eau
b) influence de la température

B) Influence de l'origine du produit

Influence des impuretés adsorbées à la surface des cristaux.

Nous avons rappelé, au début de cette étude, que la déshydratation du phosphate bicalcique hydraté s'effectue beaucoup plus facilement dans un courant d'air humide qu'en atmosphère sèche : le phosphate anhydre est obtenu vers 100° au lieu de 200° C.

D'autre part, dans le chapitre précédent, le rôle important de la vapeur d'eau a été mis en évidence dans le processus de déshydratation des phosphates précipités à l'aide de solvants.

C'est pourquoi une étude systématique de la déshydratation, sous pression connue de vapeur d'eau (en l'absence de tout autre gaz), a été réalisée en utilisant un montage spécialement conçu et adapté à une thermobalance UGINE-EYRAUD (46).

I - Description de l'appareil

L'évolution du poids de l'échantillon est suivie au moyen d'une thermobalance UGINE-EYRAUD, type B 60, reliée à un potentiomètre MECI à trois directions, permettant d'enregistrer simultanément en fonction du temps : la température du produit(couple C_1), les variations de poids de la nacelle N et la température de l'eau contenue dans le ballon B (couple C_2) - (Fig. 13).

Le produit est placé dans un courant de vapeur d'eau à laquelle n'est additionné aucun autre gaz ; la vapeur produite par l'ébullition de l'eau contenue dans B traverse le tube laboratoire où se trouve la nacelle N, en platine, contenant une charge initiale de 200 mg de phosphate bicalcique. Après avoir traversé ce tube, la vapeur d'eau rencontre en A un courant d'azote (environ 10 l/h) provenant d'une bouteille par l'intermédiaire du débitmètre D_1, du robinet à pointeau P_1, en balayant la cage du fléau de la balance ; cet azote, chauffé par l'enroulement R_1, entraîne la vapeur d'eau dans le réfrigérant R au-dessous duquel un compte-gouttes D_2 permet une estimation grossière de la quantité d'eau condensée et donc du débit de vapeur (environ 15 l/h). L'eau retourne par

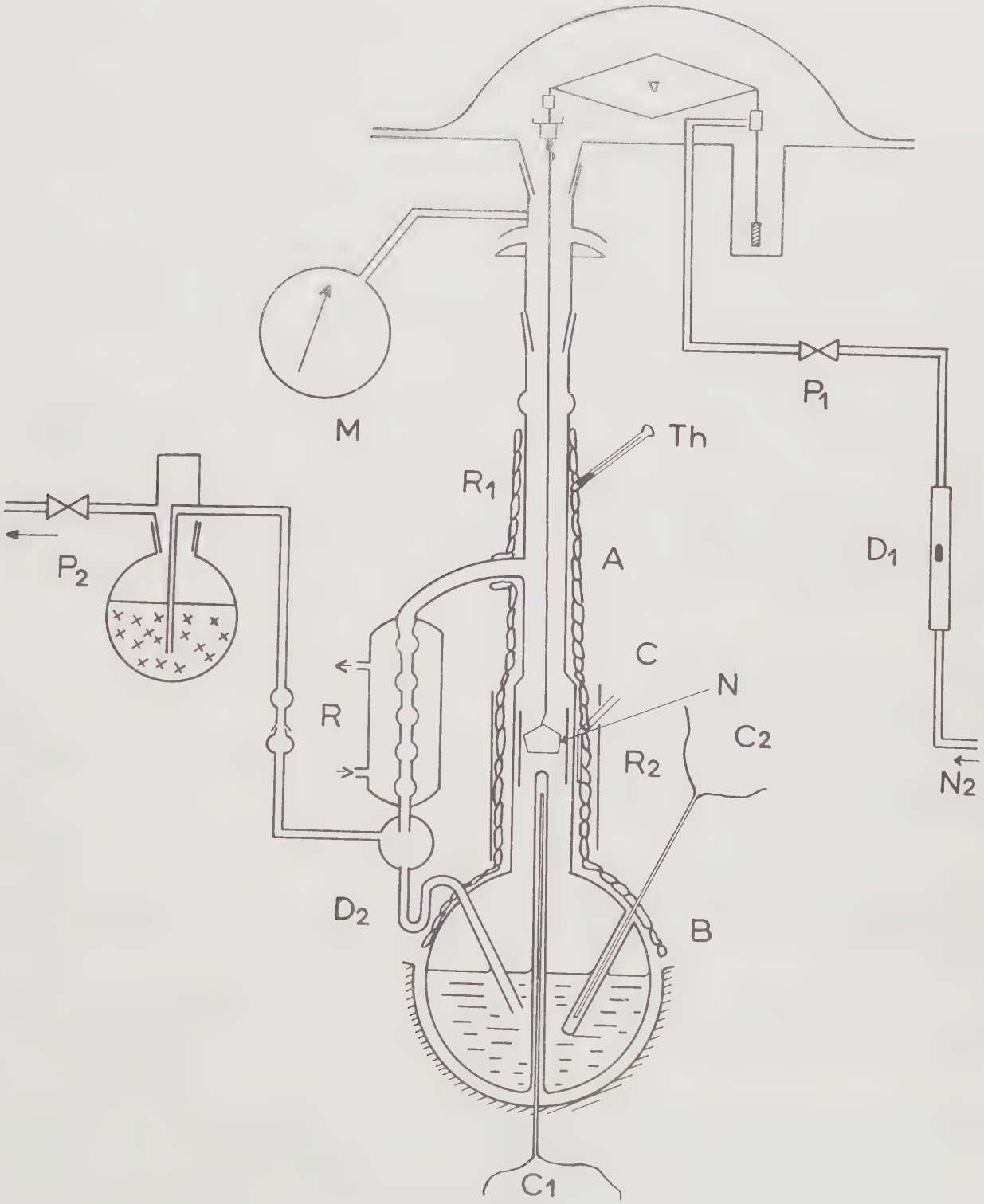


Fig. 13

gravité dans le ballon B et l'azote encore humide est séché dans un ballon rempli "d'Actigel" Prolabo, avant de passer par un second robinet à pointeau P_2, relié à une pompe à palette.

La portion inférieure du tube laboratoire contenant la nacelle est chauffée par un enroulement électrique R_2 dont la température est contrôlée au moyen d'un régulateur "Pyrométrie Industrielle type RKCO" par l'intermédiaire du couple C_3. Celle-ci est uniformisée, au niveau de la nacelle, par une feuille de clinquant de nickel placée à l'intérieur du tube de verre ; elle peut être maintenue constante ou varier linéairement en fonction du temps. Dans ce but, une modification a été apportée au régulateur : un moteur synchrone de vitesse convenable peut être substitué au bouton de commande manuelle de l'index de régulation . La nature du couple (chromel-alumel) ainsi que la faible amplitude des intervalles de températures considérés rendent tout à fait négligeables les écarts par rapport à une linéarité absolue.

La grande précision des deux robinets à pointeau P_1 et P_2, dont l'angle de rotation peut être repéré, permet un ajustement très stable de la pression à la valeur désirée ; l'enregistrement de la température d'ébullition de l'eau contenue dans B permet de s'assurer de cette stabilité et de connaître la valeur de la pression "p" avec une précision supérieure à celle du manomètre métallique M . Pour réduire l'influence des soubresauts dus à l'ébullition sur l'enregistrement des variations de poids, le ballon B a été rempli d'anneaux de verre et son col de tournure d'aluminium jusqu'à la base de la feuille de nickel destinée à homogénéiser la température au niveau de la nacelle N. Celle-ci est placée aussi près que possible de l'extrémité de la gaine du couple C_1.

Au-dessous d'une pression p voisine de 55 - 60 mm Hg, l'ébullition de l'eau, très saccadée, entraîne une grande dispersion des valeurs enregistrées et rend toute lecture impossible . Au contraire, pour p = 20 mm Hg, pression qui correspond sensiblement à la pression de vapeur de l'eau à la température ambiante , il n'y a pas ébullition , et les mesures — statiques dans ce cas — deviennent possibles.

II - Etude de la déshydratation

Quelques expériences préliminaires, effectuées sous vide ou à la pression atmosphérique, ont montré que les courbes enregistrées présentaient l'allure générale de celles réalisées à l'aide de la thermobalance CHEVENARD et précédemment décrites ; il est donc possible de comparer les deux séries d'essais.

L'évolution pondérale est enregistrée à pression (p) et température (θ) constantes, la seule variable étant le temps.

Après avoir décrit l'allure de la courbe pour une pression de vapeur d'eau et une température données, nous considérerons l'influence de l'un et l'autre de ces facteurs.

Pour cette étude , un phosphate bicalcique bien défini, en l'occurrence le phosphate "codex", a été choisi comme échantillon de base . D'autres phosphates, d'origines diverses, lui seront comparés.

A/ Phosphate bicalcique "Codex"

Description générale des courbes

La courbe représentant la perte de poids en fonction du temps, est régulière et a la forme en S, caractéristique des réactions autocatalysées (Fig. 14).

Après une période d'induction τ, au cours de laquelle ne se produit aucune va-

riation sensible de poids , la déshydratation débute avec une vitesse qui croît , passe par un maximum V_m atteint après un temps τ_{Vm} , puis décroît et tend vers zéro ; pendant une période importante de l'évolution, la courbe est pratiquement confondue avec la tangente au point d'inflexion où $V = V_m$. C'est cette vitesse qui sera utilisée pour caractériser , lors de l'étude cinétique , la vitesse de déshydratation correspondant à une température et à une pression de vapeur d'eau données . En effet, les figures ci-jointes permettent de constater que cette vitesse se maintient pendant une fraction importante de l'évolution réactionnelle (avancement de la réaction compris entre 25 et 60 %).

Au terme de cette déshydratation, l'analyse chimique et les diagrammes X confirment que le produit obtenu est le phosphate bicalcique sensiblement anhydre (ce phosphate anhydre sera étudié ultérieurement).

La déshydratation s'effectue donc en une seule étape, ce que confirme l'analyse thermique simple effectuée simultanément avec l'A.T.G. A cet effet un couple auxiliaire, dont la soudure plonge dans la masse du produit, donne la température ; il indique un seul "pic" endothermique . Le phénomène est important ; il l'est suffisamment pour que dans certaines conditions un phénomène accessoire puisse donner lieu à l'apparition d'un second accident thermique et même compliquer l'enregistrement des variations de poids.

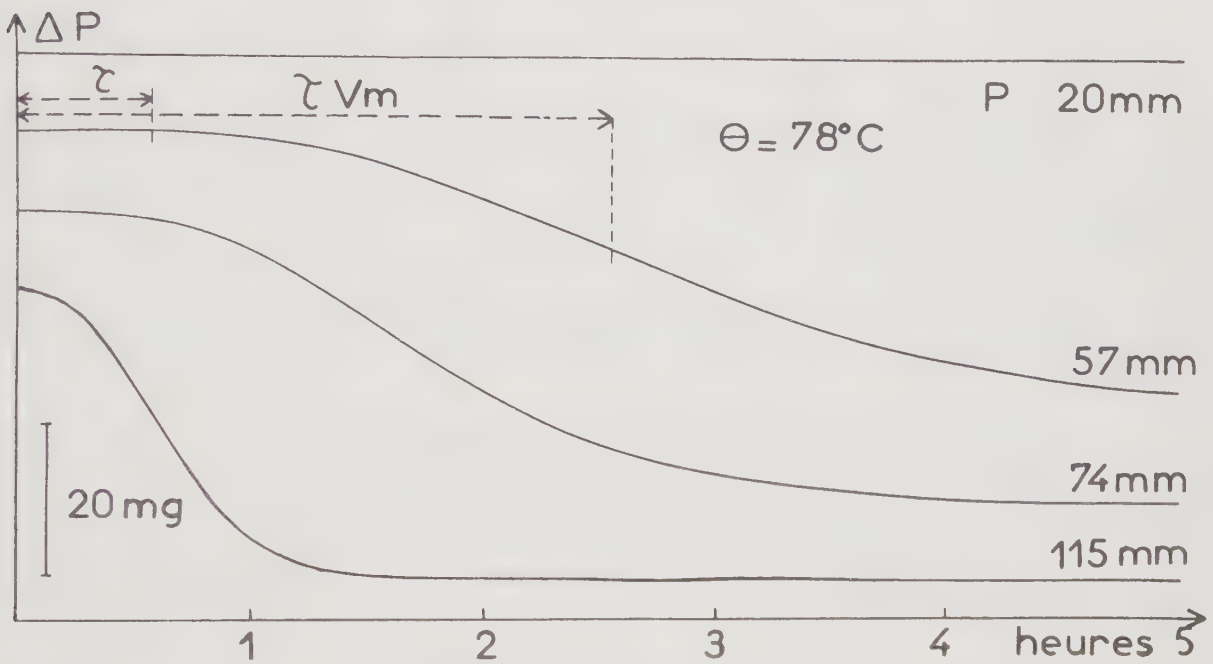


Fig. 14

En effet, lorsque la réaction est suffisamment rapide , la température du produit peut décroître jusqu'à une valeur inférieure à celle du point de condensation de la vapeur ambiante, ce qui se manifeste par une reprise de poids brutale.

Sans aller jusqu'à ce stade extrême , chaque fois que la vitesse de déshydratation devient supérieure à la vitesse d'évaporation de l'eau éliminée, l'enregistrement d'analyse thermique peut présenter deux accidents successifs plus ou moins séparés et

dissymétriques. Le premier correspond à la décomposition de l'hydrate et à l'évaporation d'une fraction de l'eau libérée, le second à la vaporisation du reste de cette eau (11). Remarquons, à ce sujet, que seule une analyse thermique en présence de vapeur saturante pourrait permettre d'estimer la valeur de l'enthalpie ΔH pour la réaction :

$$CaHPO_4\ 2H_2O \text{ crist.} \longrightarrow CaHPO_4 \text{ crist.} + 2H_2O \text{ liquide} + \Delta H$$

la vaporisation étant alors impossible.

Lorsque l'expérience est terminée , les bilans pondéraux montrent que la perte théorique (20,9 %) qui devrait caractériser le passage du dihydrate à l'anhydre, n'est jamais atteinte ; les valeurs obtenues oscillent entre 19,3 % et 20,4 %. Néanmoins le diagramme X du sel obtenu correspond à celui du phosphate bicalcique anhydre bien cristallisé. Contrairement à ce qui se produit dans d'autres conditions, il n'est pas susceptible de fixer à nouveau de l'eau autrement que par simple adsorption physique.

Les valeurs des trois paramètres : τ, τ_{Vm} et Vm dépendent essentiellement de la pression de vapeur d'eau et de la température, deux facteurs que nous étudierons successivement.

a) influence de la pression de vapeur d'eau

Comme nous l'avons indiqué lors de la description de l'appareil , si les mesures sont possibles pour p = 20 mmHg, elles sont difficilement réalisables entre 20 et 57 mm.

Pratiquement , toutes les expériences ont été faites pour une pression de vapeur d'eau 57 mm Hg < p < 160 mm Hg. Pour p > 160 mm Hg, la vitesse de déshydratation est trop rapide ; la réaction étant endothermique, il en résulte une grande absorption de chaleur et la température ne peut plus être considérée comme constante ; or, les mesures sont sans valeur si l'isothermicité n'est pas maintenue.

Une série d'expériences, effectuées sous différentes pressions de vapeur d'eau, montre que, pour une température constante convenablement choisie, une augmentation de p diminue les valeurs de τ et de τ_{Vm} et augmente celle de Vm , donc favorise la déshydratation.

Le tableau IV donne les valeurs déduites des courbes $\Delta P = f(t)$ pour des expériences effectuées à une température voisine de 78° C. Certaines de ces courbes sont représentées (Fig.14) ; la première (p = 20 mm Hg) correspond à un cas particulier : l'eau du ballon B (Fig.13) est en équilibre avec sa pression de vapeur à la température ambiante, il n'y a pas ébullition. Sous cette pression de vapeur d'eau, à 78°C, la vitesse de réaction est pratiquement nulle et la perte est inférieure à 1 % du poids initial au bout de 15 heures.

Tableau IV

p	θ	τ	τ_{Vm}	Vm	log Vm	log p
57 mm Hg	77° C	0 h 35 mn	2 h 35 mn	12,8 mg/h	1,107	1,756
74	78	30	1 h 36	20,8	1,318	1,869
95	79	16	58	33,4	1,524	1,978
115	78	8	34	48,5	1,686	2,061
156	78	5	29	48,4	1,685	2,193

Pour des pressions p = 57 mm, 95 mm, 115 mm Hg, τ diminue de 35 mn à 16 mn puis à 8 mn, tandis que Vm croît de 12,8 mg/h à 33,4 mg/h, puis à 48,5 mg/h.

Cet ensemble de résultats permet de déterminer l'ordre partiel n de la réaction. La température étant constante, nous pouvons écrire :

$$Vm = K\, p^n \quad \text{ou} \quad \log Vm = n \log p + \log K.$$

C'est l'équation d'une droite dont n est la pente, si n est constant.

La figure 15 montre, en effet, que pour $\theta = 78°C$ ($\pm$ 1°), les points de la courbe log Vm en fonction de log p se répartissent sur deux droites dont la première AB est définie avec précision et correspond à une valeur de n égale à 0,38/0,20 donc très voisine de 2.

A partir d'une valeur p_c suffisamment élevée de p (correspondant au point B), ce paramètre n'a plus d'influence, n devient nul (droite BC).

Ce résultat est confirmé par d'autres expériences effectuées à une température différente (θ voisin de 63° C) ; les valeurs déduites des courbes sont les suivantes.

Tableau V

p	θ	τ	τ_{Vm}	Vm	log Vm	log p
95 mm	63° C	1 h 42 mn	3 h 54 mn	10,7 mg/h	1,0294	1,9788
117	63	1 h 48	3 h 38	13,5	1,130	2,068
158	65	1 h 49	3 h 48	13,0	1,115	2,199

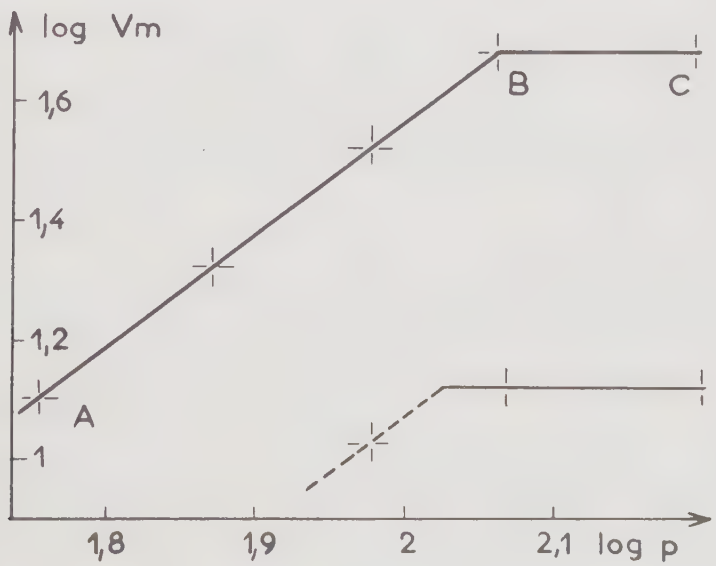


Fig.15

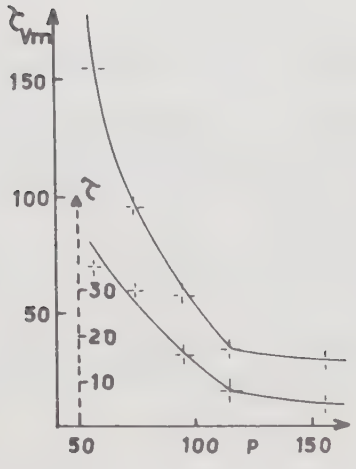


Fig. 16

Ces valeurs ne permettent pas une nouvelle détermination de n ; c'est la raison pour laquelle nous avons représenté en traits interrompus la portion de droite parallèle à AB (Fig. 15).

Il est plus aléatoire d'établir les relations $\tau = f(p)$ et $\tau_{Vm} = \varphi(p)$; les courbes, construites d'après les valeurs mesurées à 78°C pour les pressions de vapeur d'eau : 57 mm, 74 mm Hg, présentent aussi une discontinuité pour la même pression critique de vapeur d'eau p_c (Fig.16). En étudiant lls relations entre les logarithmes de ces paramètres on peut estimer que grossièrement :

$$\log \tau_{Vm} + 2{,}16 \log p = C^{te}$$

c'est-à-dire :

$$\tau_{Vm}\, p^n = C^{te}$$

n étant une constante un peu supérieure à 2.

Il en est de même pour τ quant à l'allure de l'évolution mais avec plus d'incertitude encore.

b) influence de la température

Une série d'expériences faites sous pression constante, à différentes températures, montre qu'une élévation de température agit dans le même sens qu'une augmentation de pression : plus la température est élevée, plus la période d'induction τ est petite. Ainsi, pour une même pression de vapeur d'eau p = 95 mm Hg, τ est de 1 h 42 à 65°C et de 16 mn à 78° - 79°C ; pour une pression de vapeur d'eau p = 115 - 117 mm Hg, τ est de 1 h 48 à 63° et de 8 mn à 78°C. Toutes ces valeurs sont groupées dans le tableau VI.

Tableau VI

p	θ	τ	τ_{Vm}	Vm	log Vm	log p	$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$	E cal
95 mm Hg	63°C	1 h 42 mn	3 h 54 mn	10,7 mg/h	1,0294	1,978	0,00012	19 000
95	79	16	58	33,4	1,524	1,978		
117	63	1 h 48	3 h 38	13,5	1,130	2,068	0,00012	21 400
115	78	8	34	48,5	1,686	2,061		
158	65	1 h 49	3 h 48	13,04	1,115	2,199	0,00012	22 000
156	78	5	29	48,4	1,685	2,193		

Calcul de E

Les couples d'expériences réalisées, correspondant à deux températures différentes pour une même valeur de p, permettent de calculer l'énergie d'activation globale E

de la réaction de déshydratation.

En effet, $Vm = Ae^{-\frac{E}{RT}}$ si $p = C^{te}$ (A étant une constante et T la température absolue)

ou $\log Vm = -\frac{E}{RT} \log e + C^{te}$

Pour deux temperatures, donc deux vitesses distinctes, la différence des deux équations correspondantes sera :

$$\log Vm_2 - \log Vm_1 = \frac{E \log e}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$E = \frac{R}{\log e} \frac{\log Vm2 - \log Vm1}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Pour chacune des pressions de vapeur d'eau p = 95 mm, 116 mm, 157 mm Hg, deux enregistrements ont été effectués, l'un à une température voisine de 63° l'autre de 78°C (tableau VI). Des trois résultats égaux respectivement à 19 - 21,4 - 22 Kcal/mole, il est logique de retenir ceux qui correspondent aux valeurs de Vm les plus faibles (cas où l'isothermicité de la réaction est la mieux réalisée) ; la valeur moyenne adoptée sera : E = 20 Kcal/mole. Il ne s'agit que d'une valeur approximative ; en effet, la température n'est définie qu'à ± 1°C près et les expériences effectuées sont peu nombreuses.

B/ Influence de l'origine du produit

Deux autres échantillons de phosphate bicalcique hydraté, répondant à la formule $CaHPO_4\ 2H_2O$, ont d'abord été comparés au phosphate "codex" précédemment décrit.

Ils ont été préparés :

- l'un par l'action du courant lent d'ammoniac gazeux dans une solution diluée de $Ca(H_2PO_4)_2$.
- l'autre par addition d'acétone à une solution concentrée de $Ca(H_2PO_4)_2$.

Ces produits sont lavés et séchés (sous vide P_2O_5, à froid).

La déshydratation de ces produits effectuée en présence de vapeur d'eau conduit à des enregistrements $\Delta P = f(t)$ dont l'allure est identique à celle que nous venons de décrire. Seuls varient les paramètres qui, pour une température et une pression de vapeur d'eau données, caractérisent la courbe S, c'est-à-dire τ, τ_{Vm} et Vm. Ainsi, pour $p \simeq 95$ mm Hg et $\theta \simeq 63°C$, les valeurs suivantes sont obtenues :

Tableau VII

Origine de $CaHPO_4\ 2H_2O$	τ	τ_{Vm}	Vm
Phosphate monocalcique + acétone	0 h 48 mn	2 h 36 mn	18,3 mg/h
Phosphate monocalcique + NH_3 gazeux	2 h	14 h	1,4
Produit Codex	1 h 42	3 h 54	10,7

La morphologie des cristaux est l'un des facteurs susceptibles de modifier les valeurs de ces paramètres . En effet, une étude microscopique fournit les renseignements suivants :

- le phosphate bicalcique préparé à partir de l'acétone se présente sous forme de gros amas de taille variable, d'une moyenne de 120 µ. Ces amas sont formés d'un ensemble de petits cristaux de 12 à 20 µ : les uns allongés , les autres presque triangulaires.

- le phosphate "codex" est formé de cristaux transparents, arrondis, de 20 à 40µ qui ont tendance à se grouper.

- le phosphate précipité à partir de l'ammoniaque se présente sous forme de plaques transparentes de 100 à 200 µ, souvent accolées par deux.

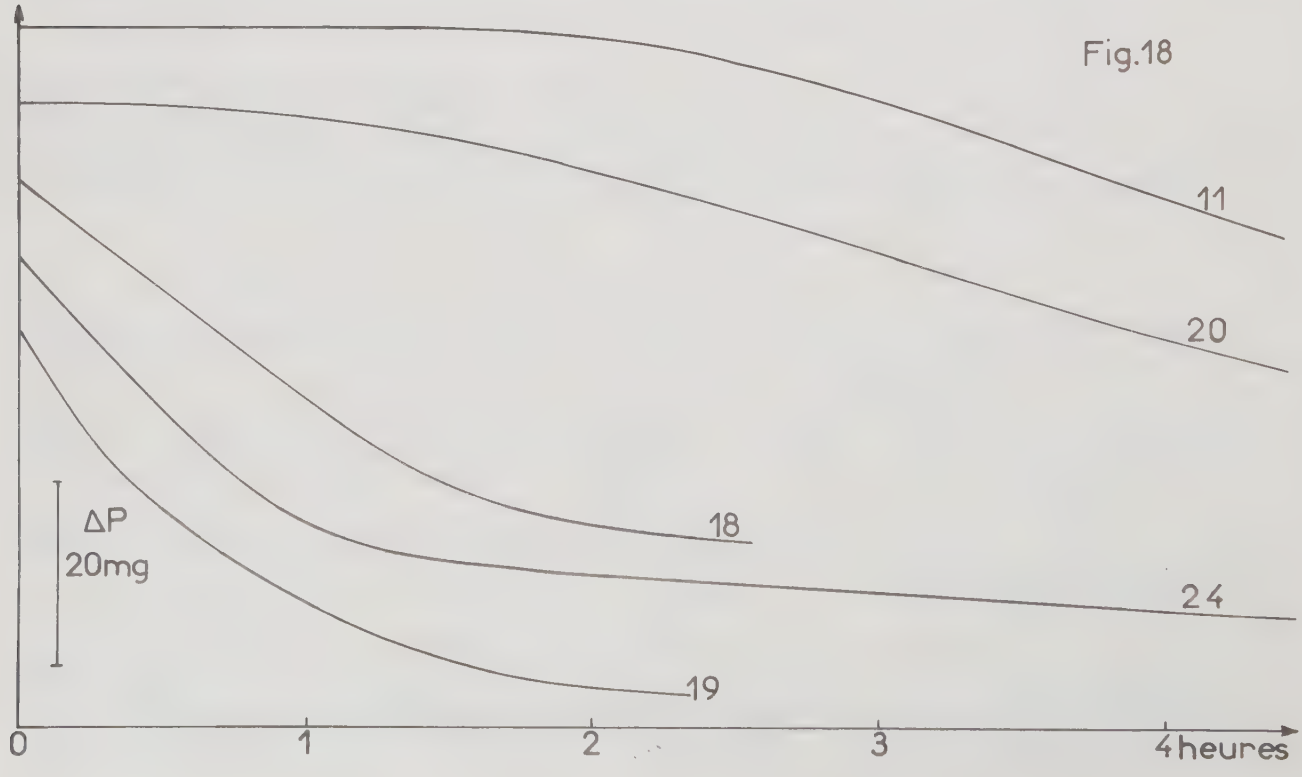
La déshydratation est donc d'autant plus lente que les cristaux sont plus grands. Il est toutefois certain que la taille des cristaux n'est pas le seul facteur influençant la déshydratation ; les impuretés jouent également un rôle . Ces impuretés sont de deux sortes :

a) impuretés incluses dans les cristaux et défauts cristallins ; nous ne les avons pas étudiés systématiquement.

b) impuretés superficiellement adsorbées sur les cristaux ; nous allons voir que leur présence a des conséquences importantes sur la cinétique de déshydratation du phosphate bicalcique hydraté.

Influence des impuretés adsorbées à la surface des cristaux

Nous avons vu lors de l'étude exposée dans le chapitre "Déshydratation à l'air" que certains phosphates bicalciques se déshydratent à la température ambiante, soit dans une atmosphère d'humidité connue, soit en atmosphère confinée. Ces produits ont été préparés par l'action d'un solvant organique sur une solution de phosphate monocalcique, mais les précipités recueillis ont été lavés succinctement avec le solvant utilisé lors de la préparation ou n'ont subi aucun lavage. Il nous a semblé intéressant d'étudier leur déshydratation en présence uniquement de vapeur d'eau ; nous avons choisi p = 95 mm 63°C.



Les courbes obtenues (ex. courbe 18 , Fig.18) ont une forme différente de celle qui vient d'être décrite (Fig.14) ; la période d'induction est nulle ou faible et la vitesse de réaction prend très rapidement sa valeur maximale, puis décroît continuellement (les courbes 11 - 20 - 24 et 19 seront étudiées Ch. IV).

Le tableau VIII rassemble les valeurs de τ , τ_{Vm} et Vm déduites des enregistrements P = f(t) -- tel que 18 — pour différents échantillons de phosphates "solvant".

Tableau VIII

N° d'exp.	θ	p	τ	τ_{Vm}	Vm	Origine
						Phosphate "solvant"
26	65°C	96 mm Hg	0	0	32 mg/h	non lavé
18	63°	96 -	0	0	24 -	non lavé, très essoré
27	63°	96 -	0	0		non lavé
17	63°	96 -	0 h 20 mn	1 h 20 mn	20,3 -	lavé rapidement
14	62°	95 -	0 h 48 mn	2 h 36 mn	18,3 -	soigneusement lavé

Les deux premières souches proviennent de la même méthode de préparation, c'est-à-dire : précipitation à l'aide du mélangeur d'une solution concentrée de phosphate monocalcique par l'acétone ; le phosphate obtenu n'a pas été lavé et seul le produit 18 a été longuement essoré.

Le produit utilisé dans l'expérience 27 provient d'une précipitation de phosphate monocalcique par addition brutale d'acétone et n'a subi aucun lavage ; il contenait dès sa préparation une proportion importante (20 %) de phosphate bicalcique anhydre.

Le phosphate correspondant à l'expérience 17 a été préparé par addition rapide, mais non brutale, d'acétone à une solution de phosphate monocalcique : de plus, ce phosphate a été légèrement lavé à l'eau.

L'influence déterminante du lavage du précipité , confirmée par l'expérience 14, conduit à penser que les particularités présentées par ces hydrates sont dues à la présence d'impuretés superficielles (47). C'est ce que nous allons montrer au cours du chapitre suivant.

CHAPITRE IV

ETUDE des PROMOTEURS de la DESHYDRATATION de $CaHPO_4\ 2H_2O$

STABILITE et INSTABILITE

Plan

A / L'acide phosphorique

B / Le phosphate monocalcique

C / Le solvant organique

D / Stabilité et instabilité de $CaHPO_4\ 2H_2O$

1) Facteurs d'instabilité
2) Facteurs de stabilité
3) Instabilité induite
4) Taux de déshydratation à $\theta < 150°C$

La valeur de la température étant choisie , les expériences décrites au cours du chapitre précédent montrent que :

1° Pour un phosphate d'origine donné, les paramètres τ, τ_{Vm} et Vm sont fonction de la pression de vapeur d'eau.

2° Pour une même pression de vapeur d'eau, la valeur de ces paramètres varie suivant l'origine du produit.

3° Pour une même pression de vapeur d'eau et la même souche de produit, le lavage et l'essorage du phosphate bicalcique influent grandement sur la valeur de ces paramètres.

Rappelons que les échantillons, préparés par addition d'un solvant organique à une solution de phosphate monocalcique, sont peu ou pas lavés; aussi avons-nous envisagé (47) que ce dernier fait pouvait être attribué aux produits retenus par le précipité, à savoir :

a) l'acide phosphorique ; il peut provenir :

- soit de la réaction : $Ca(H_2PO_4)_2$ aq. $\xrightarrow{\text{solvant}}$ $CaHPO_4\ 2H_2O + H_3PO_4$
- soit de la solution initiale de phosphate monocalcique lorsqu'elle est acidifiée pour dépasser la concentration limite de 8 g/l.

b) le phosphate monocalcique ; il peut provenir :

- soit d'une fraction de la solution initiale qui n'a pas réagi,
- soit d'une hydrolyse ultérieure du phosphate bicalcique.

c) le solvant organique qui pourrait, également, être partiellement retenu.

A / L'acide phosphorique

Pour vérifier l'influence de H_3PO_4 sur la déshydratation de $CaHPO_4\ 2H_2O$ et compte tenu de ce que nous venons de dire, nous avons envisagé de soumettre le phosphate "codex" à un traitement susceptible de laisser une petite quantité de cet acide adsorbé à la surface des micro-cristaux.

Plusieurs fractions de phosphate (1 g chacune) ont été traitées en les immergeant, pendant une minute environ, dans 50 ml de solutions de concentrations différentes — 0,015 g ; 0,15 g ; 1,5 g H_3PO_4/l ; cette dernière concentration correspond sensiblement à celle qui permet la dissolution de 45 g/l de $Ca(H_2PO_4)_2\ H_2O$ —. Après essorage succinct sur verre fritté et séchage sous vide en présence de P_2O_5 pendant 15 h environ, une charge - toujours égale à 200 mg - est soumise à l'analyse thermogravimétrique sous pression de vapeur d'eau p = 95 mm Hg et température θ = 64°C ; ces conditions ont été choisies car elles favorisent la précision des mesures et correspondent à une évolution suffisamment isotherme.

Le tableau IX donne les valeurs τ, τ_{Vm} et Vm pour des échantillons provenant d'une même souche initiale de phosphate "codex" (exp.n°11) et traités ensuite comme nous venons de le décrire. La figure 18 reproduit quelques-uns des enregistrements $\Delta P = f(t)$ utilisés pour déterminer ces paramètres ; les n°s mentionnés ci-dessous correspondent à ceux des courbes.

Tableau IX

N°	p	θ	τ	τ_{Vm}	Vm	Traitement
11	95 mm Hg	63°C	1 h 42 mn	3 h 54 mn	10,7 mg/h	Bien lavé, non traité
19	95 -	62	0	0	52,5 -	Sol. aq. H_3PO_4 à 1,5 g/l
20	95 -	65	33 mn	3 h	9,35 -	" " 0,15 -
21	95 -	65	1 h 08	3 h	10,0 -	" " 0,015 -
22	95 -	65	1 h 34	4 h 07 mn	9,4 -	" " 0,15 - et lavé

Cet ensemble d'expériences montre clairement que l'acide phosphorique (ou le corps auquel il peut donner naissance) est capable de modifier grandement les paramètres qui caractérisent la déshydratation du phosphate bicalcique et ceci pour des concentrations pondérales très faibles, de l'ordre de 10^{-3} pour l'expérience 19. Des trois grandeurs τ, τ_{Vm} et Vm, c'est la période d'induction τ qui est de beaucoup la plus sensible puisqu'elle passe de 1 h 42 mn à 1 h 08 mn lorsque l'hydrate est traité par une solution de H_3PO_4 qui ne contient que 15 mg/l d'acide pur ; des concentrations supérieures (0,15 g/l et 1,5 g/l) entraînent rapidement son annulation. On peut noter, en outre, que la vitesse Vm reste sensiblement la même, quelles que soient les valeurs prises par τ et τ_{Vm}, pourvu qu'elles ne soient pas nulles.

Un lavage ultérieur à l'eau froide d'un produit traité suivi d'une nouvelle analyse thermogravimétrique(exp.n°22) confirme que l'influence est bien due à l'acide phosphorique ; en effet, la courbe enregistrée est pratiquement identique à celle du phosphate non traité (exp.n°11). Le fait que ce lavage redonne à ces échantillons de phosphate leurs caractéristiques initiales prouve, de plus, que l'action de l'acide phosphorique est superficielle.

B / Le phosphate monocalcique

Des expériences semblables aux précédentes sont réalisées en agitant 1 g du même phosphate bicalcique stable (codex) dans 50ml de solutions diluées de phosphate monocalcique de différentes concentrations - 3,3 et 0,33 g/l - (Tableau X).

Les résultats sont les suivants :

Tableau X

N°	p	θ	τ	τ_{Vm}	Vm	Traitement
11	95 mm Hg	63°C	1 h 42 mn	3 h 54 mn	10,7 mg/h	Bien lavé, non traité
24	96 -	61	0	0	32,6 -	Sol. aq. $Ca(H_2PO_4)_2\ H_2O$ à 3,3 g/l
25	95 -	65	46 mn	2 h 46 mn	10,5 -	Sol. aq. $Ca(H_2PO_4)_2\ H_2O$ à 0,33 g/l

Les valeurs de τ et τ_{Vm} diminuent lorsque la concentration de la solution de phosphate monocalcique augmente ; l'influence de celui-ci est donc semblable à celle de l'acide phosphorique.

C / Le solvant organique

Bien que l'influence de l'acide phosphorique et du phosphate monocalcique soit indéniable, il est indispensable de rechercher celle du solvant. Quatre expériences prouvent qu'elle est nulle :

1° La recherche du solvant dans les phosphates précipités à l'aide de l'acétone a été vaine. Nous avons essayé d'utiliser le réactif de Legal (ferrinitroso-penta-cyanure de sodium en milieu sodique + acide acétique : coloration rose fugace); le phosphate est dissout en milieu nitrique mais le précipité qui se forme lors de l'addition de soude ne permet pas de déceler la coloration, aussi avons-nous procédé par voie indirecte : le phosphate est chauffé et les vapeurs qui s'échappent passent dans un tube en U refroidi dans l'azote liquide. La réaction de Legal, tentée sur la faible fraction condensée, est négative.

2° Le lavage à l'acétone d'un produit "solvant" se traduit par une augmentation de τ_{Vm} comme le montre la comparaison des essais 15 et 16 (Tableau XI) ; il n'y a donc pas d'effet promoteur. Au contraire, l'augmentation constatée pour τ_{Vm} peut s'interpréter par une élimination de l'acide phosphorique adsorbé qui tend à stabiliser le produit ; cette élimination est moins efficace que par lavage à l'eau.

3° Le traitement du phosphate "codex" par une solution d'acide phosphorique dilué de son volume d'acétone a un effet analogue à celui de la solution aqueuse correspondante mais diluée (Tableau XI, n°23).

Tableau XI

N°	p	θ	τ	τ_{Vm}	Vm	Traitement
16	95 mm Hg	63°C	0	0	70 mg/h	non lavé
15	95 -	63	0	53 mn	23,4 -	lavé à l'acétone
23	95 -	63	0	0	35 -	acétone + 50 % sol. aq. H_3PO_4 à 1,5 g/l
14	95 -	62	48 mn	2 h 36	18,3 -	soigneusement lavé à l'eau

4° Un phosphate "codex" soumis à une A.T.G., soit à l'air, soit dans un courant de vapeur d'acétone , se comporte de manières comparables ; l'expérience a été effectuée grâce au dispositif adapté à la thermobalance UGINE-EYRAUD (Fig.13), dans lequel l'eau du ballon a été remplacée par de l'acétone.

- dans un premier temps, le phosphate est porté à 68°C et maintenu 20 minutes sous une tension de vapeur d'acétone de 430 mm . Aucune perte de poids n'est sensible, alors que nous avons vu que la déshydratation était totale sous la même pression de vapeur d'eau et la même température.

- dans un deuxième temps , le produit est chauffé suivant une loi linéaire : 70°/h.

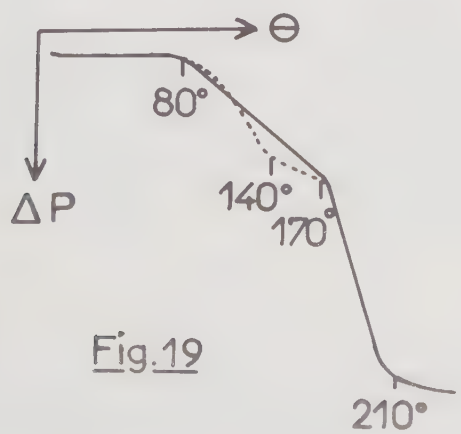


Fig.19

La figure 19 montre les courbes de déshydratation :

sous vapeur d'acétone (traits pleins)
en atmosphère d'air sec (traits hachurés).

Les étapes sont les suivantes :

- à 80°C : début de dégagement d'eau, quelle que soit l'atmosphère.

- de 80° à 155°C : la perte de poids varie linéairement en fonction de la température dans le cas où l'on opère en courant de vapeur d'acétone.

- de 155° à 200°C : la perte de poids varie linéairement dans les deux cas.

Il ressort de ces expériences que l'acétone utilisée dans les préparations "solvant" ne peut pas être responsable des particularités présentées par la déshydratation de ces produits en présence de vapeur d'eau et de leur instabilité lors de leur stockage . Seuls l'acide phosphorique et le phosphate monocalcique peuvent intervenir et, comme nous allons le montrer, c'est de leur présence ou de leur absence à la surface des microcristaux que dépendra l'instabilité ou la stabilité du produit.

D / Stabilité et instabilité de $CaHPO_4\ 2H_2O$

L'acide phosphorique et le phosphate monocalcique sont donc des promoteurs de la déshydratation de $CaHPO_4\ 2H_2O$. Si leur présence, simultanée ou non, à la surface des microcristaux est entièrement responsable de l'instabilité des produits "solvant", l'ensemble des faits suivants doit être vérifié par l'expérience :

a) un produit instable doit évoluer d'autant plus rapidement qu'il a retenu une plus grande quantité d'acide phosphorique ou de phosphate monocalcique.

b) réciproquement, un lavage éliminant ces promoteurs de la surface d'un produit "solvant" instable doit conférer à ce produit les propriétés des dihydrates stables, en particulier celle de ne plus évoluer au cours d'un stockage prolongé.

c) l'apport d'acide phosphorique ou de phosphate monocalcique à la surface des microcristaux d'un produit stable doit compromettre cette stabilité et ceci d'autant plus que les quantités mises en oeuvre sont importantes.

d) les autres propriétés qui caractérisent les produits instables doivent également être acquises par un phosphate stable imprégné de traces d'acide phosphorique ou de phosphate monocalcique, en particulier la faculté de présenter un taux de déshydratation anormalement élevé lors d'un chauffage à une température inférieure à 170°C (cf p. 25).

Reprenons systématiquement ces différents points :

1) Facteurs d'instabilité

Les quelques exemples, décrits lors de l'étude de l'influence du mode de conservation sur le phosphate bicalcique montrent que le temps de déshydratation est très variable suivant les échantillons : il est beaucoup plus rapide pour les produits dont le taux de déshydratation à 170°C est élevé, c'est-à-dire pour ceux qui ont été préparés à partir de solutions concentrées de phosphate monocalcique et qui n'ont subi ni lavage, ni essorage poussé (Tableau XII).

Trois échantillons non lavés de phosphate bicalcique préparés avec des solutions de différentes concentrations de phosphate monocalcique — 6,3 g/l ; 24 g/l ; 48 g/l de $Ca(H_2PO_4)_2\ H_2O$ — ont été comparés entre eux après avoir été conservés quatre mois en flacon fermé . Les comparaisons portent sur les diagrammes X, les taux de déshydratation et les courbes d'A.T.G. Les résultats sont présentés d'une manière synoptique dans le tableau XII ; ils confirment l'essentiel des propriétés des produits "solvant" , en particulier que l'évolution est d'autant plus rapide que le phosphate a retenu une plus grande quantité de promoteurs (cf. a/).

2) Facteurs de stabilité

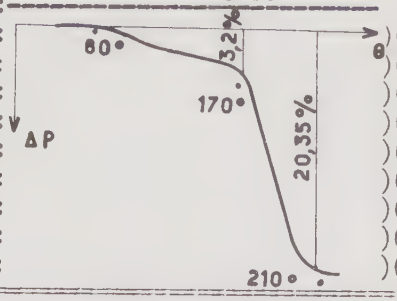
Les phosphates "solvant" sont plus ou moins stables suivant les conditions de lavage et d'essorage auxquelles ils ont été soumis. C'est ce que nous avons déjà constaté maintes fois , en particulier lors de l'étude de la déshydratation en atmosphère de vapeur d'eau (cf. ch.III). Le tableau XIII rassemble quelques-uns des résultats qui ont déjà été mentionnés.

Comme nous l'avons montré (p. 35), la stabilité d'un hydrate $CaHPO_4\ 2H_2O$ et la période d'induction τ qui caractérise sa déshydratation en atmosphère de vapeur d'eau dans des conditions données sont étroitement liées . Les expériences 14 à 18 , énumérées dans un ordre qui correspond à une élimination de plus en plus poussée des impuretés superficielles , prouvent qu'un phosphate bicalcique "solvant" acquiert des propriétés d'autant plus proches de celles des produits stables ("Codex" et "M.A." , par exemple) qu'il est plus soigneusement lavé après sa précipitation.

TABLEAU XII

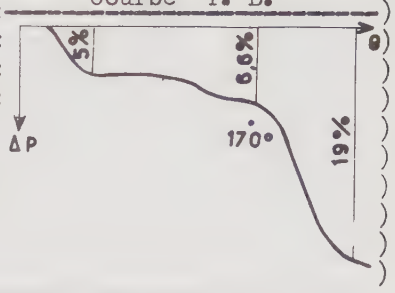
NOVEMBRE 1963

Solution phosphate monocalcique 6,3 g/l

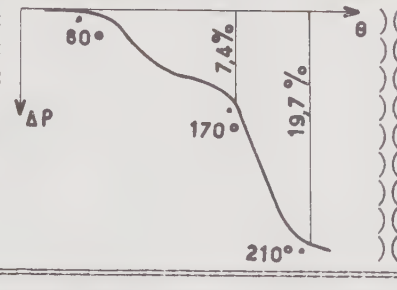
S. X.	Perte	Microscope	Courbe T. B.
hydraté	26,2 %	Triangles ou rectangles de tailles inégales : petits 4-8 µ grands 40 µ	

MARS 1964

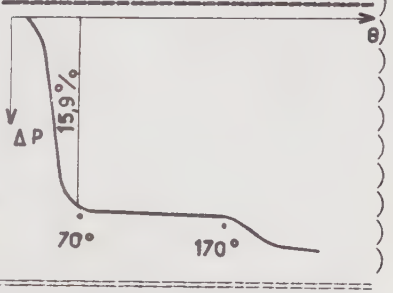
Solution phosphate monocalcique 6,3 g/l

S. X.	Perte	Microscope	Courbe T. B.
hydraté + anhydre	22,9 %	Plaques transparentes de 10 à 50 µ : masquées par quelques amas noirs compacts	

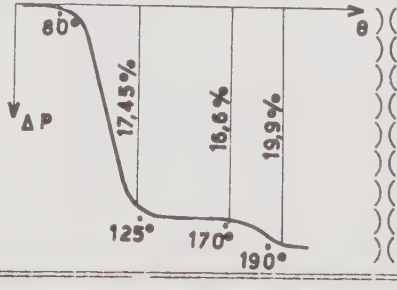
Solution phosphate monocalcique 24 g/l

S. X.	Perte	Microscope	Courbe T. B.
hydraté	25,8 %	Petits triangles arrondis sur un côté : 10 à 15 µ	

Solution phosphate monocalcique 24 g/l

S. X.	Perte	Microscope	Courbe T. B.
anhydre	24,5 %	Beaucoup plus d'amas noirs que ci-dessus. Quelques plaques transparentes beaucoup plus petites	

Solution phosphate monocalcique 48 g/l

S. X.	Perte	Microscope	Courbe T. B.
hydraté	26 %	Triangles plus petits que ceux ci-dessus (10 µ) : un peu moins homogènes	

Solution phosphate monocalcique 48 g/l

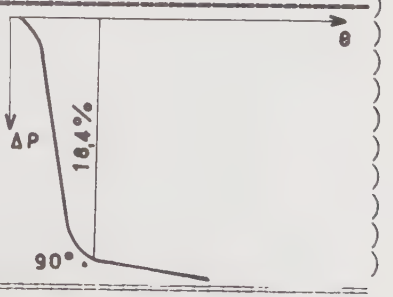
S. X.	Perte	Microscope	Courbe T. B.
anhydre	18,4 %	Beaucoup d'amas noirs : et de tout petits cristaux plus clairs d'environ 1µ	

Tableau XIII

N°	p	θ	τ	τ_{Vm}	Vm	Traitement
16	95 mm Hg	63°C	0	0	70 mg/h	non lavé
18	95 -	63	0	0	24 -	non lavé, très essoré
15	95 -	63	0	53 mn	23,4 -	lavé à l'acétone
17	96 -	63	20 mn	1 h 20	20,3 -	lavé rapidement
14	95 -	62	48	2 h 36	18,3 -	soigneusement lavé à l'eau

La présence de phosphate monocalcique et d'acide phosphorique se manifeste d'abord par un abaissement de la période d'induction τ , tandis que la vitesse maximale Vm garde sensiblement la même valeur. Lorsque la quantité de ces promoteurs devient supérieure à celle qui annule τ , Vm augmente et peut atteindre des valeurs beaucoup plus élevées (cf. p. 39) ; la stabilité de l'hydrate est alors compromise.

3) Instabilité induite

Après avoir montré l'étroite relation qui existe entre la période d'induction τ de la réaction de déshydratation (θ et p étant choisies) en atmosphère de vapeur d'eau et la stabilité du dihydrate $CaHPO_4\ 2H_2O$ (cf. p. 37) , vérifions réciproquement qu'une instabilité provoquée du phosphate "codex" procure à ce produit la faculté de se déshydrater en flacon fermé de la même manière que le phosphate "solvant".

L'expérience est la suivante : ~ 3 g de phosphate "codex" sont mis en suspension trois ou quatre minutes dans une solution de H_3PO_4 à 2 g/l (notons que le phosphate se dissout en partie dans cette solution acide ; aussi, importe-t-il d'en tenir compte dans la prise d'essai de départ et de ne pas prolonger le temps de contact). Après essorage rapide sur verre fritté et séchage sous vide P_2O_5, ce phosphate est conservé en pilulier fermé dans un dessiccateur sur H_2SO_4 dilué (p = 18 mm Hg).

La courbe thermogravimétrique de ce produit frais (Fig. 20, courbe I) est tout à fait comparable à celles maintes fois décrites :

- premier départ d'eau de 75° à 150°C
- ralentissement de 150° à 170°C (P_3 = 6,7 %)
- nouveau départ rapide de l'eau de 170° à 210°C (P_2 = 19,9 %)
- puis transformation en pyrophosphate (P = 26 %).

Ce phosphate conservé six mois en flacon bouché évolue exactement comme le phosphate "solvant" instable ; en effet , il se prend en masse en collant aux parois et la courbe d'A.T.G. (Fig. 20, courbe II) est identique à celles précédemment enregistrées lors de la déshydratation du phosphate "solvant" :

- avant 65°C : important départ d'eau (11,5 %) ; cette eau est une eau "libre" qui peut s'éliminer à froid sous vide ; c'est ce qui explique que la perte totale P ne soit plus que de 25,1 %.

- à partir de 65°C , la courbe est semblable à celle d'un phosphate bicalcique hydraté renfermant une grande proportion de phosphate anhydre :

avec P_3 = 14 % $\quad \Delta_2$ = 2,5 %
P_2 = 18,8 % $\quad \Delta_1$ = 7,3 %

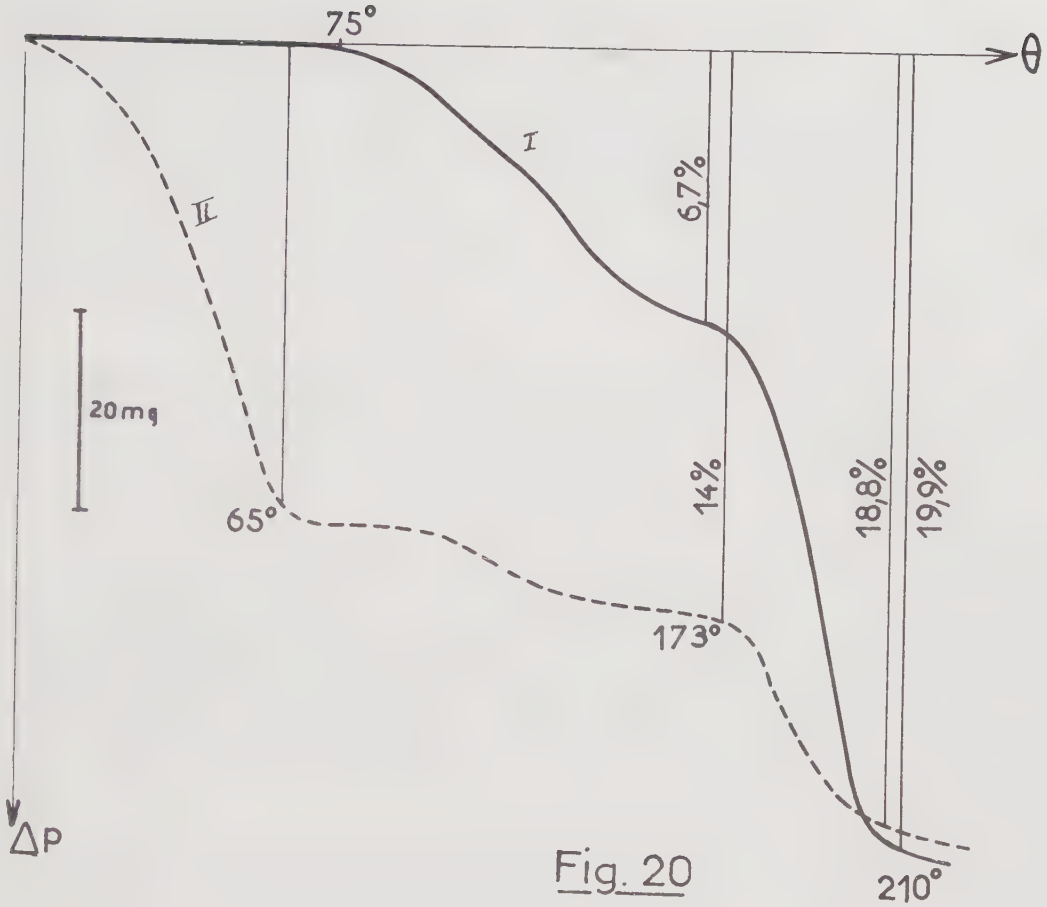

75°
θ
I
II
6,7%
14%
18,8%
19,9%
20mg
65°
173°
210°
ΔP

Fig. 20

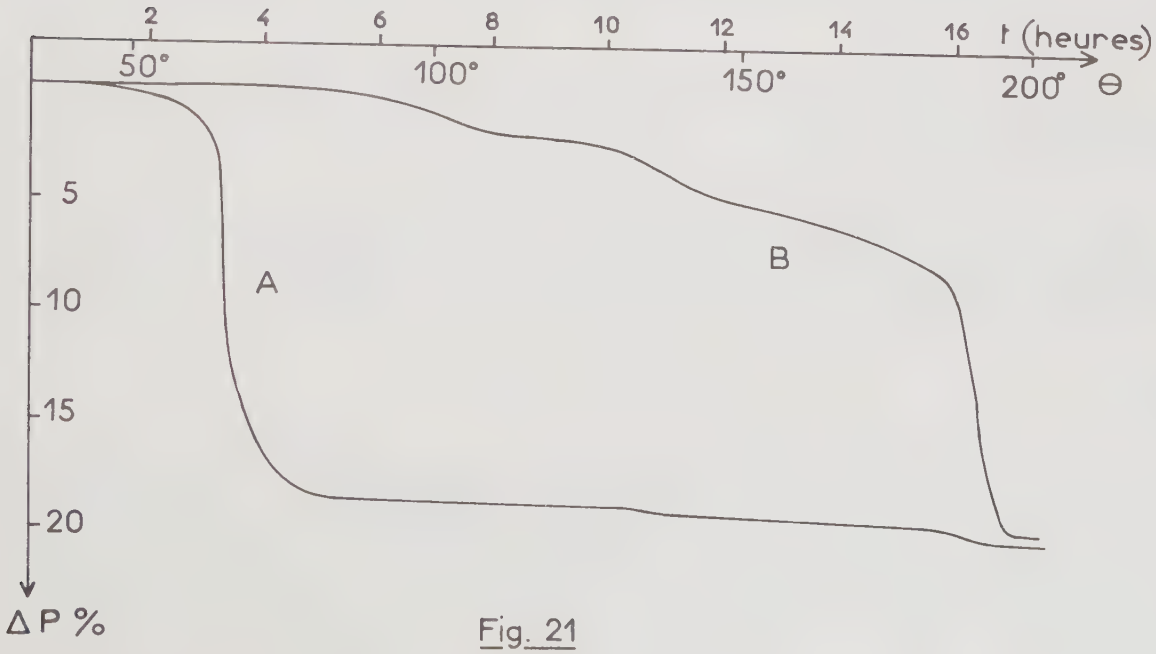

2
4
6
8
10
12
14
16
t (heures)
50°
100°
150°
200°
Θ
5
10
15
20
A
B
ΔP %

Fig. 21

4) Taux de déshydratation à basse température ($\theta < 150°C$)

Il ne nous reste plus qu'un seul point à examiner pour montrer la concordance des propriétés présentées par les phosphates "solvant" peu ou pas lavés après précipitation et un phosphate préparé de façon classique puis traité par l'acide phosphorique ou le phosphate monocalcique. Pour ce dernier produit, on doit s'attendre à trouver un taux de déshydratation anormalement élevé à basse température (semi-palier : 140°-170°C environ). La figure 21 reproduit les thermogrammes caractérisant -- pour une loi de chauffe de 10°C/h et sous la pression atmosphérique (740 mm d'azote + 20 mm de vapeur d'eau) --

α) un échantillon de phosphate "codex" traité de la façon qui vient d'être décrite (courbe A).

β) l'évolution d'une quantité égale (200 mg) de la même souche de phosphate non traité (courbe B).

On constate, en effet, que le premier échantillon perd la plus grande partie de son eau d'hydratation avant 100°C et l'allure générale de la perte de poids en fonction de la température est conforme à la description faite lors de l'étude des dihydrates instables.

Reproductibilité des expériences :

Avant de conclure, il est nécessaire de remarquer qu'il n'est pas possible d'établir une relation étroite entre l'instabilité du dihydrate et cette valeur anormalement élevée du taux de déshydratation à la température correspondant au semi-palier (140°-170°C) ; en effet, nous avons constaté qu'un produit peut être instable et ne pas présenter nettement cette anomalie. Il est probable que la quantité d'impuretés promotrices présentes sur la surface du produit joue un rôle important : le taux de déshydratation à basse température atteignant une valeur d'autant plus grande que leur concentration est plus élevée.

Ce paramètre (quantité d'impuretés promotrices) n'est pas seul à intervenir; l'expérience montre que, pour des préparations rigoureusement identiques voire pour une même souche, la reproductibilité des thermogrammes est aléatoire : un exemple en est donné par la comparaison des courbes reproduites sur les figures 20 (courbe 1) et 21 (courbe A) ; elles correspondent au même produit. Deux facteurs permettent d'expliquer ces divergences apparentes.

1 - La concentration des impuretés promotrices, dont l'influence est particulièrement importante, dépend d'opérations difficilement contrôlables, en particulier de l'essorage sur verre fritté qui suit la précipitation du produit ou son traitement par la solution d'acide phosphorique ou de phosphate monocalcique.

2 - La tension de vapeur de l'eau, présente dans l'atmosphère au moment de l'analyse thermogravimétrique, détermine la quantité de ce liquide fixé par adsorption à la surface des microcristaux. Son influence (cf. p. 32) a d'autant plus d'importance que, comme le montre l'expérience, la surface des phosphates instables est hygroscopique.

Conclusion

Des traces de phosphate monocalcique ou d'acide phosphorique - qui peut ne pas rester à l'état H_3PO_4 -, déposées à la surface des microcristaux de $CaHPO_4\ 2H_2O$, produisent sur leur déshydratation un effet promoteur extrêmement marqué. En atmosphère de vapeur d'eau, cette influence se traduit d'abord par une diminution importante de la période d'induction τ de la réaction ; pour des concentrations plus élevées de ces impuretés promotrices (toujours à l'état de traces) τ s'annule, et ensuite la vitesse maximale Vm de réaction croît. La stabilité du produit est alors compromise : il est capable

de se déshydrater à 20°C après un délai plus ou moins long. En atmosphère ambiante, le thermogramme garde toujours l'allure classique , mais le taux de déshydratation correspondant au semi-palier (≠ 150°C) peut atteindre des valeurs anormalement élevées . Un simple lavage à l'eau permet de supprimer l'effet promoteur de ces substances qui sont donc adsorbées à la surface des microcristaux.

Le comportement des phosphates "solvant" peut ainsi être expliqué . Ils sont, en effet, les seuls à se former dans une solution contenant H_3PO_4 provenant de la réaction elle-même et $Ca(H_2PO_4)_2$ en excès. Ces deux promoteurs imprègnent la surface des cristaux lorsque le lavage du précipité est insuffisant ; il en résulte une moins grande stabilité de l'hydrate qui peut , lorsque ces impuretés sont en quantité suffisante , se décomposer à la température ambiante dans un délai de quelques mois. Pour les autres préparations utilisées , l'eau mère contient , soit du phosphate d'ammonium ("M.A.") , soit du chlorure de sodium ("codex").

De même , la valeur anormalement élevée du taux de déshydratation atteinte pour une température correspondant à celle du semi-palier (≠ 150°C) peut , en partie tout au moins , être expliquée par la présence d'acide phosphorique et de phosphate monocalcique à la surface des microcristaux. Mais, dans l'état actuel de nos connaissances, cette interprétation n'est que partielle. En effet, nous avons montré (cf. p. 19) que le taux de déshydratation à basse température (semi-palier) décroît , pour une même souche de produit "solvant", en fonction de la durée du stockage. Il serait évidemment possible d'invoquer une évolution superficielle mais cette hypothèse ne repose sur aucune expérience; c'est la raison pour laquelle nous avons interprété l'évolution, dans le temps, du taux de déshydratation à basse température (< 170°C) comme une manifestation de la "mobilité" des molécules d'eau d'hydratation. Ces deux hypothèses : influence superficielle d'impuretés promotrices et "mobilité" des molécules d'eau nous permettent, en se complétant, de rendre compte de l'ensemble des propriétés des produits "solvant".

CHAPITRE V

ETUDE de la NATURE des MOLECULES d'EAU

Plan

A - Mesures de surfaces spécifiques

B - Spectroscopie infrarouge

1° Déshydratation

- par chauffages progressifs
- par impulsions thermiques

2° Deutération

C - Résonance magnétique nucléaire

Conclusion

Au cours de cette étude sur le phosphate bicalcique hydraté , nous nous sommes efforcés de mettre en évidence la nature et le comportement des molécules d'eau.

Nous avons vu que :

1° En atmosphère humide (cf. Ch. III), la déshydratation est régulière et s'effectue en une seule étape , ce qui laisserait supposer qu'il n'existe qu'une seule sorte d'eau ou alors que les différentes sortes d'eau s'éliminent simultanément dans un rapport à peu près constant.

2° En atmosphère sèche, au contraire (cf. Ch. II), les courbes d'A.T.G. présentent une inflexion entre 140 et 170°C. Sur ce semi-palier, le taux de déshydratation oscille le plus souvent entre 2 et 10 % et peut atteindre jusqu'à 18 % pour des phosphates "solvant" particulièrement instables . Les proportions relatives d'eau éliminée avant et après le semi-palier varient en fonction du temps lorsque le produit est conservé dans certaines conditions ; on est donc conduit à penser que les molécules d'eau d'hydratation ne sont pas absolument identiques entre elles.

Dans ce chapitre , nous décrirons les observations faites grâce aux mesures de surfaces spécifiques et aux techniques de l'infrarouge et de la résonance magnétique nucléaire . Elles permettent de confirmer l'influence des phénomènes de surface et l'hypothèse de la "mobilité" relative des molécules d'eau.

Notons tout d'abord que différents auteurs ont utilisé les techniques de la diffraction X , de l'absorption I.R. et de la R.M.N. pour étudier le phosphate bicalcique. Nous citerons parmi eux BEEVERS (20) puis JONES et SMITH (23)(28)(29) qui avaient surtout pour but de déterminer la structure du composé et qui ont opéré le plus souvent sur des monocristaux.

A - Mesures de surfaces spécifiques

Au cours de cette étude sur la déshydratation du phosphate bicalcique , l'influence des phénomènes de surface a été maintes fois signalée . Il était donc nécessaire de procéder à quelques mesures précises de surfaces spécifiques. Celles-ci ont été effectuées par la méthode BET, par adsorption de krypton à la température de l'azote liquide. Le tableau XIV montre que dès sa précipitation la surface du phosphate bicalcique "solvant" instable est beaucoup plus grande que celle du phosphate "codex" stable . Nous constatons en outre que la surface du phosphate stable comme celle du phosphate instable augmente avec la température.

Tableau XIV

Températures		25°C	70°C		180°C	
Surface m^2/g			1 h	3 h	1 h	3 h
Phosphate	stable	0,2 - 0,3	0,6		1	
	instable	8,	11	14	20	21

B - Spectroscopie infrarouge

Ainsi que nous l'avons dit, LECOMTE , BOULLÉ et Mme LANG-DUPONT (17) ont observé sur les spectres infrarouge enregistrés -- dans le domaine 3 μ - 6 μ -- , l'existence de deux doublets 3148-3273 cm^{-1} et 3474-3530 cm^{-1} dont les composantes ont sensiblement la même intensité . Ces auteurs ont interprété ces bandes par l'existence de deux sortes d'eau :

- une eau "liée", caractérisée par le doublet 3148-3273 cm^{-1}
- une eau "libre", caractérisée par le doublet 3474-3530 cm^{-1}.

Cette étude a été reprise en vue de comparer les phosphates stables "codex" et "M.A." aux phosphates "solvant" instables . Dans tous les cas , nous avons retrouvé à la température ambiante les deux doublets 3148-3273 cm^{-1} et 3474-3530 cm^{-1}, l'amplitude de ce dernier étant plus grande dans le cas des phosphates instables que dans le cas des phosphates stables . Après avoir procédé à la déshydratation et à la deutération des phosphates, les spectres I.R. correspondants ont fourni les résultats suivants :

1° Déshydratation

Elle a été effectuée sous vide, soit :

a) par chauffages progressifs

Les échantillons sont portés à une température comprise entre 25° et 180°C. Tous les spectres enregistrés sont semblables, mais l'amplitude des bandes diminuent en fonction de la température (Fig. 22).

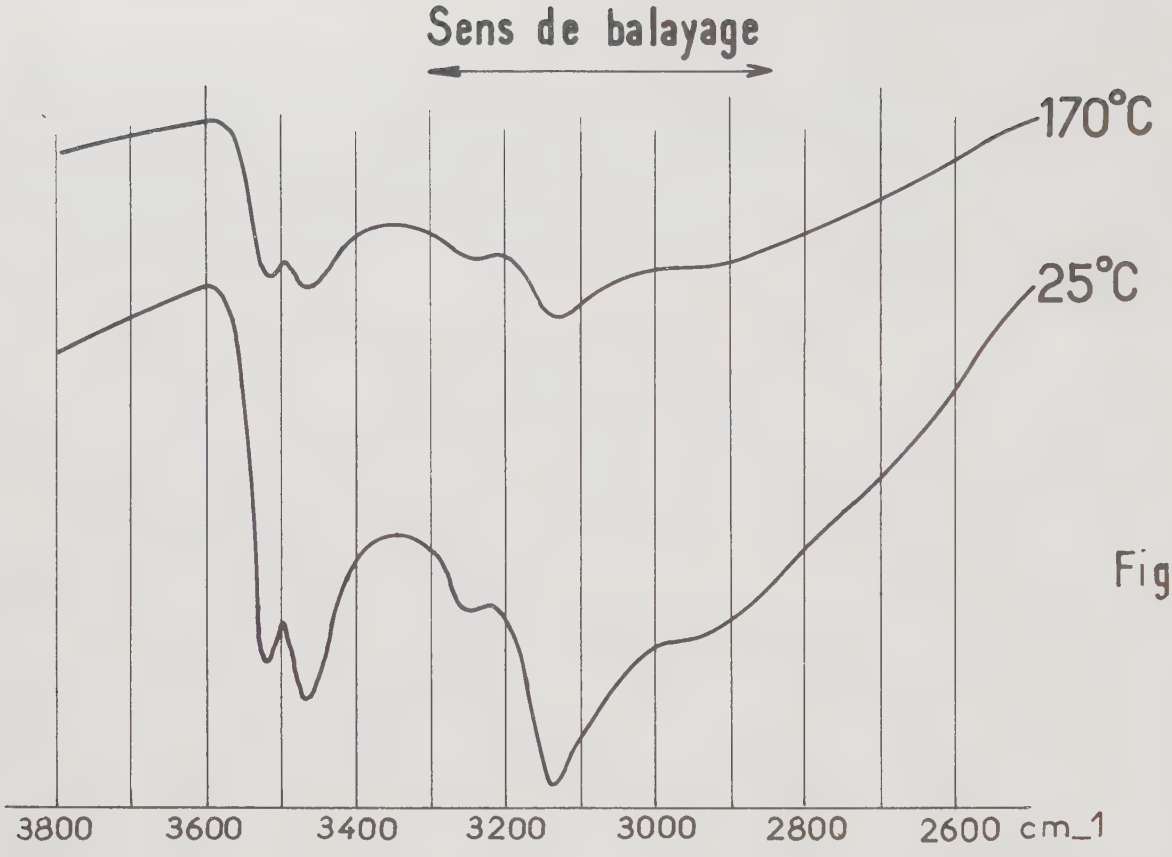

Sens de balayage
170°C
25°C
3800
3600
3400
3200
3000
2800
2600
cm_1

Fig.22

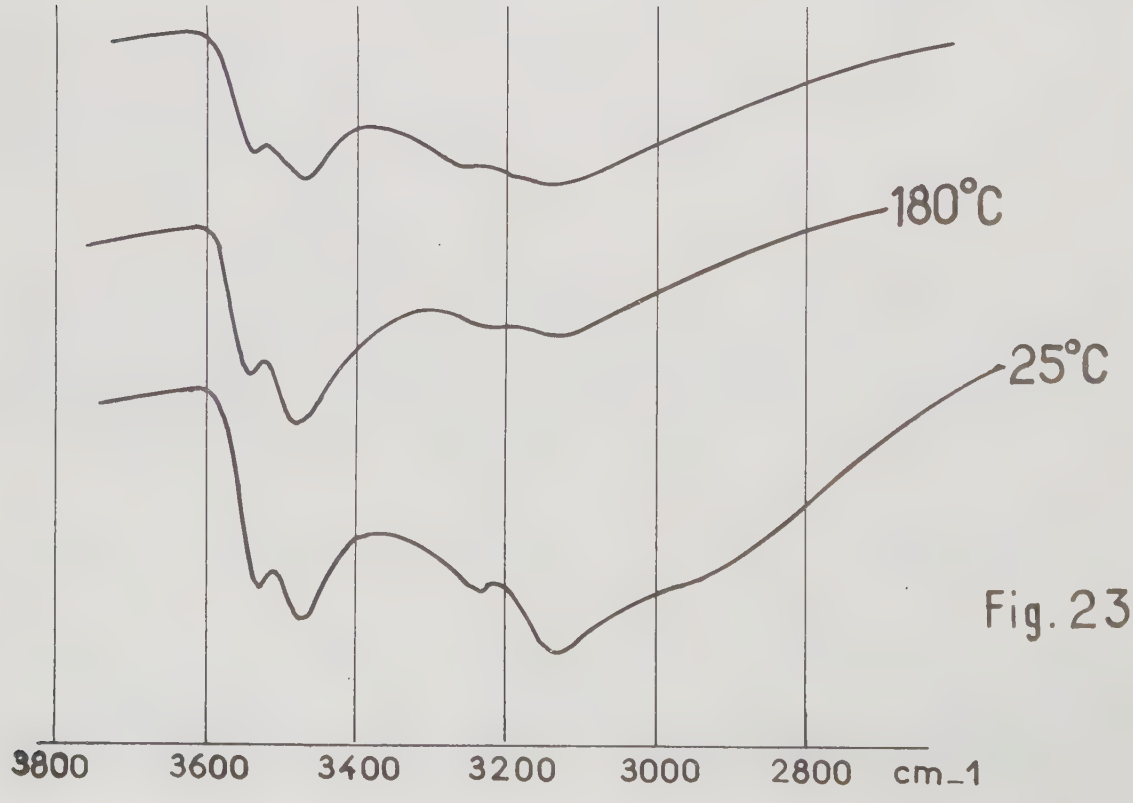

180°C
25°C
3800
3600
3400
3200
3000
2800
cm_1

Fig. 23

b) par impulsions thermiques

Les échantillons sont portés instantanément (t = quelques secondes) à la température voulue . Lorsque $\theta \geqslant 130°C$, le doublet 3148-3273 cm^{-1} s'atténue beaucoup plus rapidement que le doublet 3474-3530 cm^{-1} (Fig. 23,b). Le phosphate étant maintenu quelques minutes sous vide - à $\theta < 100°C$ - , si l'on procède à un nouvel enregistrement, on constate un affaiblissement du doublet 3474-3530 cm^{-1} et la réapparition nette du doublet 3148-3273 cm^{-1} (Fig. 23,c).

L'impulsion thermique a donc pour résultat de provoquer l'élimination de l'eau plus "liée" . La réapparition du doublet 3148-3273 cm^{-1} aux dépens du doublet 3474-3530 cm^{-1} explique que dans le cas de chauffages progressifs entre 25° et 180°C les spectres soient semblables - aux amplitudes relatives près - quelle que soit la température.

2° Deutération

Elle a été effectuée par un balayage avec D_2O (vapeur) ou ND_3 ; l'échange H-D n'est possible qu'à partir de 80°-90°C , température à laquelle commence la déshydratation.

Nous constatons que :

- l'amplitude des bandes d'absorption du spectre I.R. diminue.
- l'amplitude relative de ces bandes reste la même quel que soit le degré d'échange.
- corrélativement , un spectre semblable au précédent est enregistré mais dans la zone des vibrations O-D (2000-2600 cm^{-1}).

Puisque l'intensité de toutes les bandes a été affectée , la deutération ne permet pas de différencier les deux sortes d'eau.

C - Résonance magnétique nucléaire

1° Forme de spectre

Sur l'appareil utilisé , on obtient les signaux dérivés des signaux réels d'absorption (Fig. 24).:

- 2 raies étroites , e_1 et e_2 , caractéristiques de 2 sortes d'eau relativement "libre".

- 1 raie large l_1 , partiellement masquée par une seconde l_2 qui correspond à une courbe d'absorption formée de deux pics également espacés par rapport à la position du champ H_o appliqué . Cette forme de raie traduit l'existence d'eau relativement fixe dans le réseau.

2° Evolution au cours du chauffage

Par chauffage sous vide à $\theta \geqslant 80°C$, on constate une légère diminution des deux raies fines . L'eau ainsi éliminée doit être adsorbée physiquement sur la surface . Sans entrer dans le détail de la structure du phosphate , nous pouvons dire que l'eau moins "liée" caractérisée par les deux raies fines (après chauffage à 80°C sous vide) doit se

trouver à la surface du solide . Ceci est vérifié par le fait que l'intensité des raies fines :

- augmente lors du broyage de l'échantillon.
- est relativement plus grande dans les spectres de phosphates instables que dans ceux des phosphates stables, ce qui est en accord avec les résultats précédents relatifs aux surfaces spécifiques.

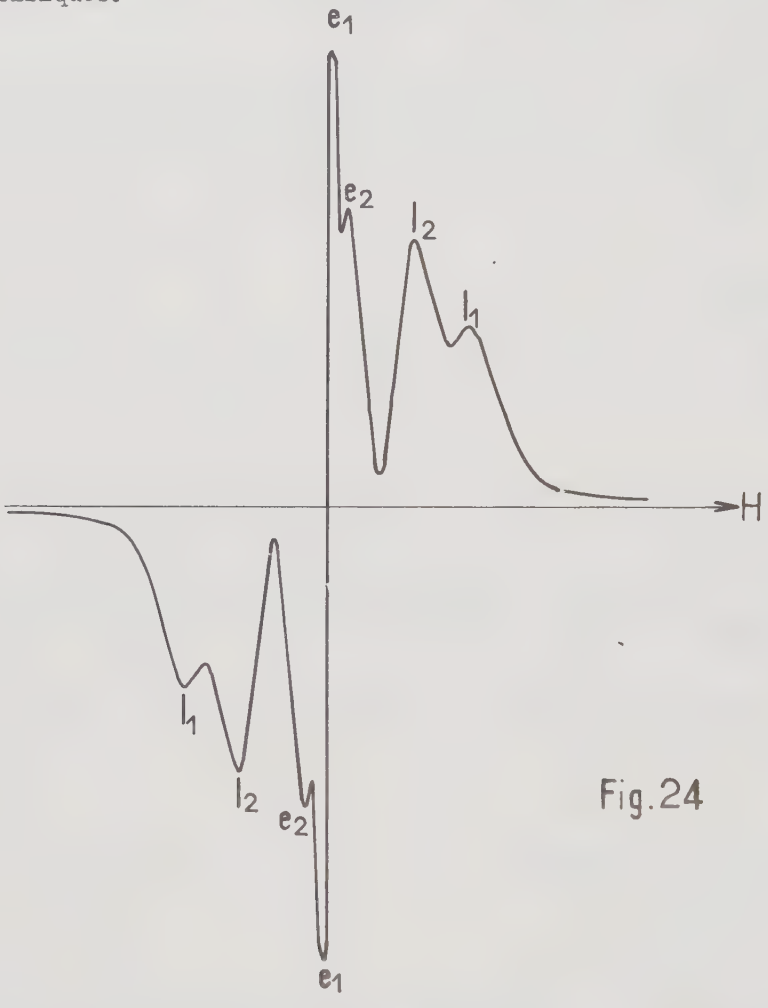


Fig.24

Conclusion

a) l'existence d'eau plus et moins "liée" est vérifiée par les bandes I.R. et les signaux R.M.N.

L'eau plus "liée" est caractérisée :

- en I.R. par le doublet 3148-3273 cm^{-1}
- en R.M.N. par les signaux l_1 et l_2.

L'eau moins "liée" est caractérisée :

- en I.R. par le doublet 3474-3530 cm^{-1}
- en R.M.N. par les signaux e_1 et e_2.

Le doublet 3474-3530 cm^{-1} et les signaux e_1 , e_2 peuvent aussi correspondre à de l'eau d'adsorption physique ; en effet, leur intensité est plus grande pour les produits instables que pour les produits stables ; elle augmente aussi par broyage de l'échantillon.

b) la mobilité des molécules d'eau (cf. Ch. II) peut s'expliquer à partir des résultats de la spectroscopie I.R. relatifs à la déshydratation des phosphates par impulsions thermiques : la disparition plus rapide du doublet 3148-3273 cm^{-1} par rapport au doublet 3474-3530 cm^{-1} indique que l'eau plus "liée" s'élimine en premier ; une partie de l'eau restante, moins "liée", passe ensuite à l'état d'eau plus "liée". Le spectre I.R., semblable alors à celui du produit initial - aux intensités relatives près -, montre que les proportions d'eau existant à ces deux états dans l'hydrate sont rétablies.

Cette différence de mobilité des molécules d'eau peut aussi expliquer le comportement des divers échantillons de phosphate suivant le mode de conservation . Nous avons vu, en effet, qu'un phosphate "solvant" conservé en atmosphère sèche est stable (P reste voisin de 26 % après plusieurs mois) mais que la proportion d'eau éliminée avant et après l'inflexion de 170°C varie. Il faut donc admettre que pendant la conservation il se produit une modification dans les proportions relatives d'eau plus "liée" et d'eau moins "liée".

CHAPITRE VI

ETUDE de $CaHPO_4$ et de sa TRANSFORMATION en PYROPHOSPHATE

Plan

A / $CaHPO_4$ anhydre

1 - $CaHPO_4$ de haute température
2 - $CaHPO_4$ de basse température

B / Formation de pyrophosphate

1 - décomposition de $CaHPO_4$ de haute température
2 - décomposition de $CaHPO_4$ de basse température

C / Phase amorphe

Conclusion

Puisque le phosphate bicalcique hydraté "solvant" se déshydrate d'une façon toute particulière, deux questions se posent :

- le phosphate anhydre obtenu est-il différent de celui provenant des phosphates "codex" ou "M.A." ?

- la transformation en pyrophosphate s'opère-t-elle de la même manière quelle que soit l'origine du phosphate ?

A / Phosphate bicalcique anhydre $CaHPO_4$

Nous avons montré que le comportement du phosphate bicalcique anhydre provenant de $CaHPO_4\ 2H_2O$ préparé par les méthodes classiques ("codex" ou "M.A.") est différent suivant que la déshydratation est effectuée en atmosphère sèche ou en atmosphère humide. Nous nous référerons à nos résultats antérieurs pour comparer le phosphate anhydre provenant d'échantillons de phosphate "solvant".

Nous distinguerons donc :

- les phosphates anhydres de haute température : ils proviennent de déshydratations en atmosphère sèche, poursuivies jusqu'à 200°C.

- les phosphates anhydres de basse température : ils ont subi, d'une façon ou d'une autre, l'influence de la vapeur d'eau lors de la déshydratation de $CaHPO_4\ 2H_2O$ toujours réalisée au-dessous de 150°C.

1 - $CaHPO_4$ de haute température

Tous les échantillons obtenus vers 210°C par chauffages à l'air ou sous vide et quelle que soit leur origine ont donné des résultats identiques à ceux décrits par

BOULLÉ (11) et Mme LANG-DUPONT (10).

a) $CaHPO_4$ se forme par déshydratation progressive de $CaHPO_4\ 2H_2O$: les diagrammes X mettent en évidence la coexistence des phosphates anhydre et hydraté. L'examen microscopique montre que la forme extérieure des cristaux est conservée.

b) aux environs de 210°C la déshydratation ralentit fortement ; on obtient un produit pour lequel :

1° La perte de poids est voisine de celle qui correspond à l'élimination des 2 molécules d'eau : 20 % (théorie : 20,9 %) ; ce phosphate ne répond donc pas tout à fait à la formule $CaHPO_4$, cependant aucune amélioration ne se produit par chauffage plus poussé car du pyrophosphate se forme avant que la déshydratation du phosphate hydraté soit totale. Nous avons mis ce fait en évidence d'une manière précise à l'aide de la chromatographie sur papier ; nous le retrouverons dans l'étude de la transformation en pyrophosphate.

2° Les diagrammes X ne présentent que les interférences du phosphate bicalcique anhydre ; celles-ci, floues et peu nettes, spécialement dans le cas de phosphates déshydratés par chauffages isothermes sous vide , laissent supposer la présence d'un produit amorphe.

c) la réhydratation partielle est possible en présence de vapeur d'eau à la température ordinaire, particulièrement pour le phosphate bicalcique anhydre préparé sous vide. Le poids du phosphate augmente et, après séchage sous vide P_2O_5 , une certaine quantité d'eau reste fixée ($0,6\ H_2O$) ; sur les diagrammes X, outre les interférences du phosphate anhydre, les raies les plus intenses du phosphate hydraté sont visibles.

Cette réhydratation a pu être enregistrée grâce au dispositif adapté à la T.B. UGINE-EYRAUD (Fig.13) : 200 mg de $CaHPO_4\ 2H_2O$ "codex" sont déshydratés en atmosphère sèche, suivant une loi de chauffe linéaire de 70°/h ; après la perte des molécules d'eau d'hydratation, le phosphate est ramené à la température ordinaire, puis, mis en présence de vapeur d'eau (p = 20 mm) . La reprise de poids s'achève après 4 à 5 h et est d'environ 1/3 de l'eau perdue . Le produit réhydraté, soumis à un chauffage suivant la même loi linéaire, perd son eau plus régulièrement que l'hydrate initial comme l'indiquent les courbes d'A.T.G. tout à fait semblables à celles décrites par Mme LANG-DUPONT (10).

2 - $CaHPO_4$ de basse température

Il est obtenu à température inférieure à 150°C par déshydratation de $CaHPO_4\ 2H_2O$ en atmosphère de vapeur d'eau , soit qu'il s'agisse d'un courant de vapeur d'eau circulant dans l'appareil, soit qu'elle provienne de la déshydratation du produit lui-même en creuset fermé. La déshydratation s'effectue alors en une seule étape (cf. p. 31) . Seuls les phosphates anhydres "solvant" peuvent se déshydrater à la température ambiante (sauf en atmosphère sèche, à moins d'attendre très longtemps). Dans tous les cas, la perte de poids est - comme précédemment - voisine de 20 %, donc inférieure à la théorie (20,9 %)

- les cristaux ne gardent pas la forme extérieure du phosphate hydraté initial mais deviennent très petits (quelques µ).

- le diagramme X présente des raies nettes et fines ne laissant supposer aucune trace de phosphate amorphe.

- toute réhydratation s'est avérée impossible dans les conditions indiquées précédemment.

Notons que le phosphate "solvant" dont le taux de déshydratation à 170° est voisin de 18 % (cf. p.25) , conduit à un phosphate anhydre qui fait partie de ce groupe; en effet, si la perte des $2H_2O$ n'est totale qu'à 210°C , la plus grande partie du phosphate est anhydre dès 130°C environ.

Conclusion

Le phosphate anhydre de basse température, toujours obtenu en présence de vapeur d'eau (à $\theta < 150°C$), est bien cristallisé ; les cristaux sont très petits et non réhydratables.

Le phosphate anhydre de haute température (210°C) est mal cristallisé ; il garde l'aspect du phosphate hydraté initial et se réhydrate partiellement. Toutefois, un essai isolé semble montrer que le phosphate anhydre de haute température perd la faculté de se réhydrater après un traitement effectué en présence de vapeur d'eau à $\theta < 150°C$.

B / Formation de pyrophosphate

Le phosphate bicalcique anhydre , porté à une température voisine de 600°C , se transforme toujours en pyrophosphate.

$$2\ CaHPO_4 \longrightarrow Ca_2P_2O_7 + H_2O$$

mais cette décomposition est très différente suivant le mode de préparation du phosphate anhydre.

D'après l'A.T.G, effectuée à l'air sur $CaHPO_4\ 2H_2O$, BOULLÉ (11) signale, entre 225 et 395°C, un semi-palier qui correspond à la superposition de deux phénomènes : fin de la déshydratation de $CaHPO_4\ 2H_2O$ et début de formation de $Ca_2P_2O_7$; en atmosphère humide - creuset couvert -, c'est un palier vrai qui suit la formation du phosphate sensiblement anhydre ; ce palier s'étend de 150 à 300°C, température à laquelle commence le passage au pyrophosphate.

RABATIN, GALE et NEWKIRK(15) ont retrouvé les mêmes tracés de courbes que BOULLÉ en atmosphère sèche et en atmosphère humide ; ils ont, ensuite, effectué l'analyse thermique différentielle : pour $CaHPO_4$ préparé en atmosphère sèche, ils notent à 430°C un pic endothermique correspondant à la transformation $CaHPO_4 \longrightarrow Ca_2P_2O_7$ et à 530°C un pic exothermique qu'ils attribuent à la cristallisation d'un pyrophosphate amorphe. Dans le cas d'une déshydratation en atmosphère humide, seul l'accident endothermique à 430°C apparait.

Toujours dans le but de comparer les phosphates précipités par solvants à ceux préparés suivant les méthodes classiques, nous avons repris cette étude.

Nous considérerons :

- le phosphate anhydre de haute température, obtenu vers 210°C,en général en atmosphère sèche , à l'air ou sous vide ; son évolution comporterait le passage par une phase amorphe, question que nous étudierons ultérieurement.

- le phosphate anhydre de basse température formé le plus souvent en atmosphère humide et toujours à une température inférieure à 150°C.

1 - Décomposition de $CaHPO_4$ de haute température

Les résultats sont les mêmes si $CaHPO_4$ est obtenu vers 210°C quelle que soit l'origine du $CaHPO_4\ 2H_2O$.

a) A.T.G.

Ainsi qu'il a été indiqué p.14, la déshydratation se poursuit lentement de 210°à 380°C environ ("semi-palier" de la courbe) ; ensuite , la formation du pyrophosphate est rapide ; elle est terminée à 420°C (Fig. 25).

$CaHPO_4$ de HAUTE TEMPERATURE

ATG.

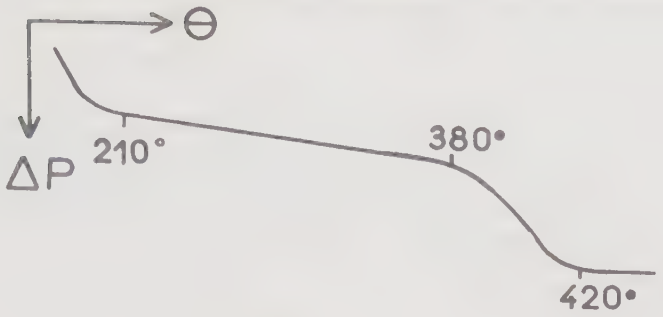
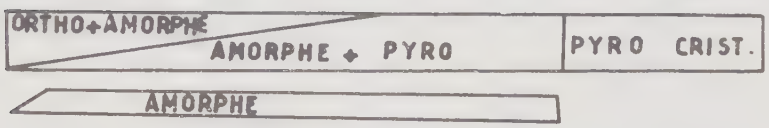


Fig. 25

ATD

Fig. 26

S.X



Chromato.

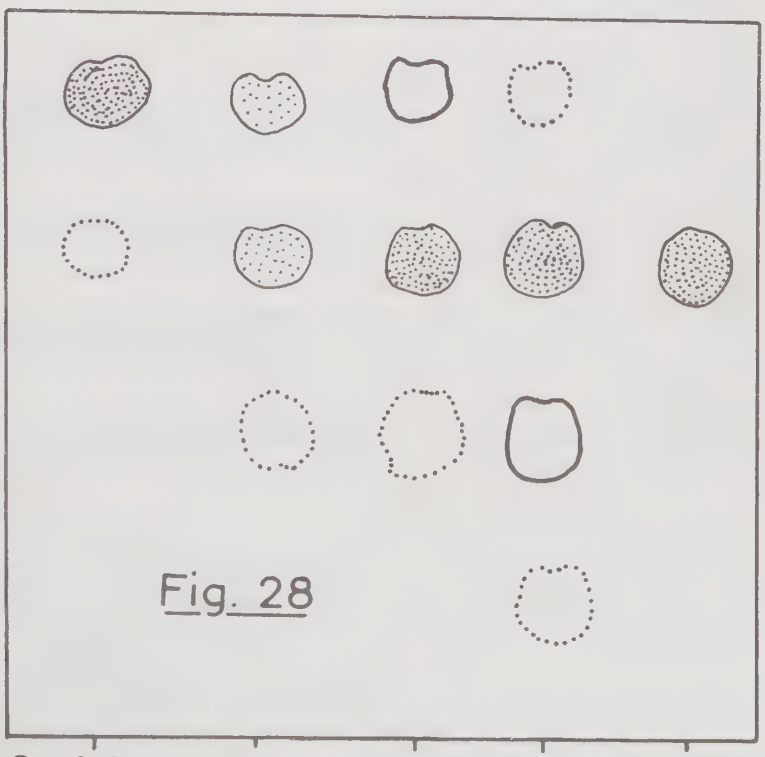


Fig. 28

b) Analyse radiocristallographique

Les diagrammes X des produits trempés au cours des enregistrements thermogravimétriques ont été examinés (Fig. 27).

- pour : 210°C < θ < 380°C, le diagramme X de $CaHPO_4$ est d'autant moins net que la température est plus élevée ; à 350°C, seules les raies intenses sont visibles , mais elles sont floues.

- pour : θ ≃ 400°C, les interférences de $Ca_2P_2O_7$ viennent s'ajouter à celles de $CaHPO_4$ et subsistent seules dès 410-420°C, mais elles sont aussi faibles et floues.

- pour : θ > 550°C, la cristallisation de $Ca_2P_2O_7$ s'améliore et son diagramme X présente des raies intenses et nettes.

Ces observations laissent supposer l'existence, au sein de la masse, d'une proportion non négligeable de phosphate amorphe.

Pour tenter de mettre en évidence une phase totalement amorphe, un échantillon de phosphate "codex" a été chauffé sous vide, progressivement de 10° en 10° ; à chacune de ces températures, le phosphate est maintenu 1 h, puis une prise est faite. Jamais une phase amorphe pure n'a pu être isolée, mais l'ensemble des diagrammes X révèle une cristallisation encore moins avancée que dans le cas de chauffages à l'air non isothermes ; le pyrophosphate apparait entre 350° et 360°C . A 500°C, bien que la perte de poids soit terminée, seules sont visibles, mais floues, les raies de $Ca_2P_2O_7$; à 600°C, au contraire, elles apparaissent intenses et nettes, caractérisant la variété γ de $Ca_2P_2O_7$.

c) A.T.D.

Les courbes ne présentent aucune différence qu'elles soient relatives aux phosphates de type "codex", "M.A" ou "solvant" (Fig. 26) ; elles sont identiques à celle décrite par RABATIN, GALE et NEWKIRK

Le pic endothermique à 420° traduit la perte de l'eau de constitution de $CaHPO_4$, ce qui est en accord avec l'A.T.G. Le pic exothermique à 550°C peut s'interpréter —d'après les observations que nous venons de faire sur les diagrammes X— comme la cristallisation d'une phase amorphe dont la formation intermédiaire doit être envisagée en accord avec les auteurs précédents.

d) Chromatographie

Elle a été effectuée sur des produits trempés entre 210° et 700°C au cours des enregistrements thermogravimétriques (atmosphère ambiante) relatifs aux phosphates de différentes origines : "codex", "M.A" ou "solvant".

Les prises correspondent à 10 ou 15 mg de phosphate, soit 6 ou 7 mg de P_2O_5. L'ion Ca^{++} gênant la migration des taches, il importe de l'éliminer.

Deux procédés ont été utilisés :

- la complexation par dissolution dans 5 ml d'EDTA à pH 7.

- le broyage avec 4 ml d'une solution acétique d'oxalate de sodium et filtration pour séparer CaC_2O_4.

L'attaque est difficile pour les phosphates ayant été portés à haute température. La meilleure méthode est la complexation; elle est longue (4 à 5 semaines parfois) mais la limpidité de la solution est un critère d'attaque totale ; de plus, l'expérience prouve qu'après ce temps aucune hydrolyse n'est constatée , c'est-à-dire qu'un produit

EVOLUTION THERMIQUE DU PHOSPHATE BICALCIQUE

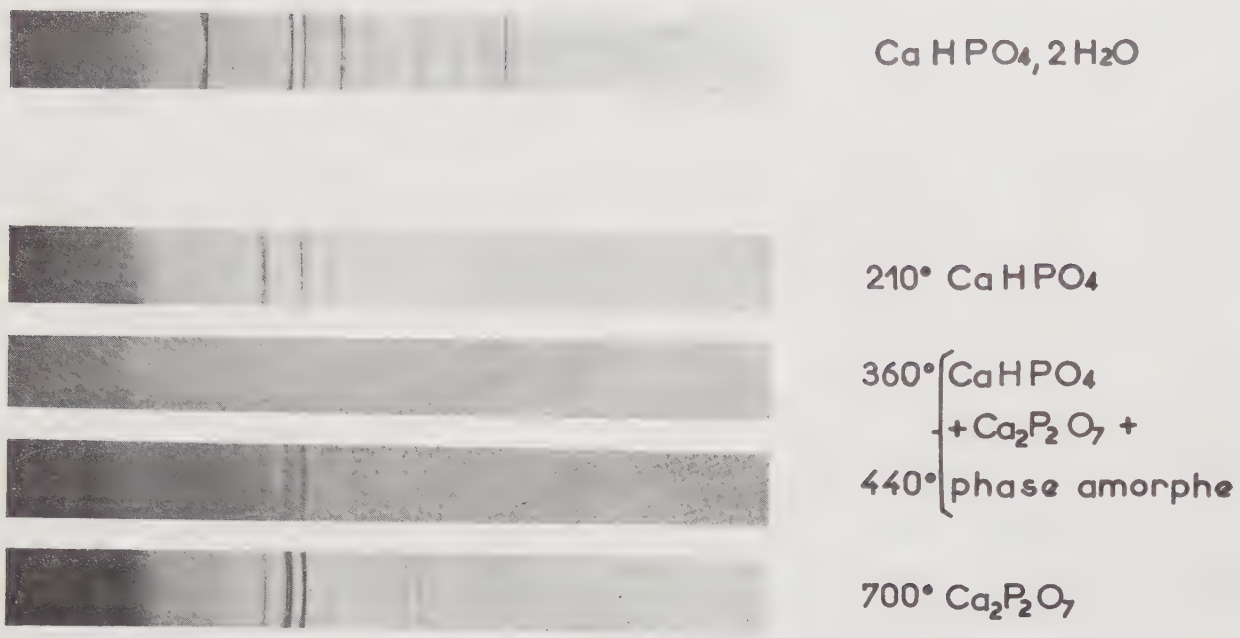


Fig. 27

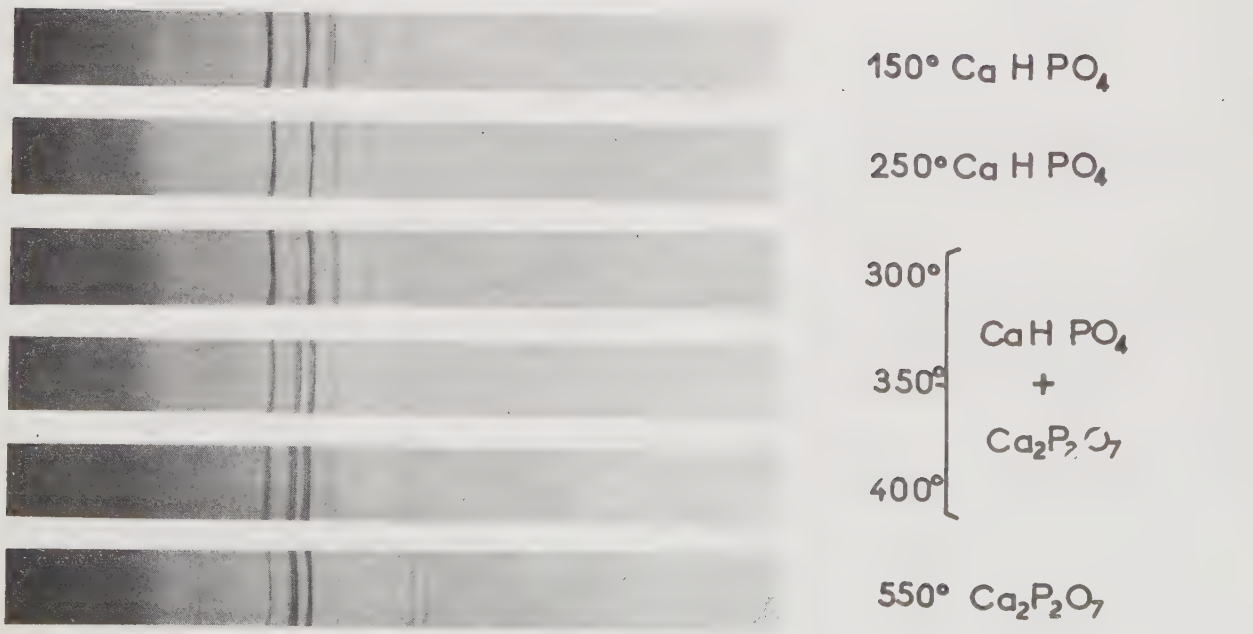


Fig. 30

(qui est sûrement un pyrophosphate, d'après le taux de déshydratation et le diagramme X) ne donne qu'une tache caractéristique de $P_2O_7^{4-}$.

Les anions phosphoriques susceptibles d'exister sont : PO_4^{3-} (ortho) , $P_2O_7^{4-}$ (pyro) ou des phosphates plus condensés : $P_3O_{10}^{5-}$ (triphosphate) , $P_4O_{13}^{6-}$ (tétraphosphate).

Quelles que soient la méthode utilisée et l'origine du phosphate, tous les chromatogrammes ont donné lieu aux observations suivantes, d'après la température à laquelle a été porté le phosphate anhydre (Fig. 28) :

- 210°C : grande proportion de PO_4^{3-}, traces de $P_2O_7^{4-}$.

- de 210° à 380°C : la proportion de $P_2O_7^{4-}$ augmente progressivement tandis que celle de PO_4^{3-} diminue et devient très faible à 350°C.
Des traces de $P_3O_{10}^{5-}$ sont très nettes, surtout à partir de 300°C.

- à 450°C : grande proportion de $P_2O_7^{4-}$; très faible quantité de PO_4^{3-} . Traces de $P_3O_{10}^{5-}$ et de $P_4O_{13}^{6-}$.

- à 600°C : $P_2O_7^{4-}$ existe seul.

Conclusion

Tous les échantillons de phosphate bicalcique anhydre obtenus à haute température (210°C) à partir de $CaHPO_4\ 2H_2O$ de différentes origines --y compris l'hydrate précipité à l'aide des solvants organiques-- ont donné lieu aux mêmes observations.

La mise en évidence des différents anions polyphosphoriques constitue la preuve de l'existence d'une phase amorphe d'après les résultats que nous avons obtenus pour d'autres phosphates, résultats dont nous rendrons compte ultérieurement (cf. p. 63).

2 - Décomposition de $CaHPO_4$ de basse température

Les différents modes d'obtention de ce phosphate par chauffages de l'hydrate, en creuset fermé, en courant de vapeur d'eau ou par déshydratation à la température ambiante, ont déjà été décrits.

a) A.T.G.

BOULLÉ (11) signale que lors d'un chauffage en atmosphère humide l'étape $CaHPO_4$ est sensiblement atteinte à 150°C et se manifeste sur les courbes par un palier qui s'étend jusqu'à 300°C, température à laquelle commence le passage au pyrophosphate.

Nous avons observé le même tracé de courbes dans tous les cas où le phosphate anhydre a été obtenu à basse température :

- le taux de déshydratation, qui, dans le cas des phosphates de haute température, progressait de 210° à 380°C, reste ici sensiblement constant jusqu'à 280°-300°C.

- la transformation en pyrophosphate débute nettement plus tôt : 280°-300°C, au lieu de 380°C, mais se termine toujours sensiblement vers 420°C.

Ces différences, manifestées dans l'évolution thermique des deux types de phosphate anhydre, apparaissent progressivement lorsque l'on examine les courbes d'A.T.G. de phosphates "solvant". Nous avons vu, en effet, que ces phosphates se déshydratent lentement à la température ambiante ; au fur et à mesure qu'ils s'enrichissent en phosphate anhydre de basse température, le tracé des courbes d'A.T.G. se modifie (Fig. 29) :

- le ralentissement, observé dans la perte de poids après 210°C, s'accentue et l'on obtient presque un palier.

- la température de début de transformation en pyrophosphate est de plus en plus basse.

$CaHPO_4$ de BASSE TEMPERATURE

ATG.

Fig. 29

ATD

Fig. 31

S.X

Chromato.

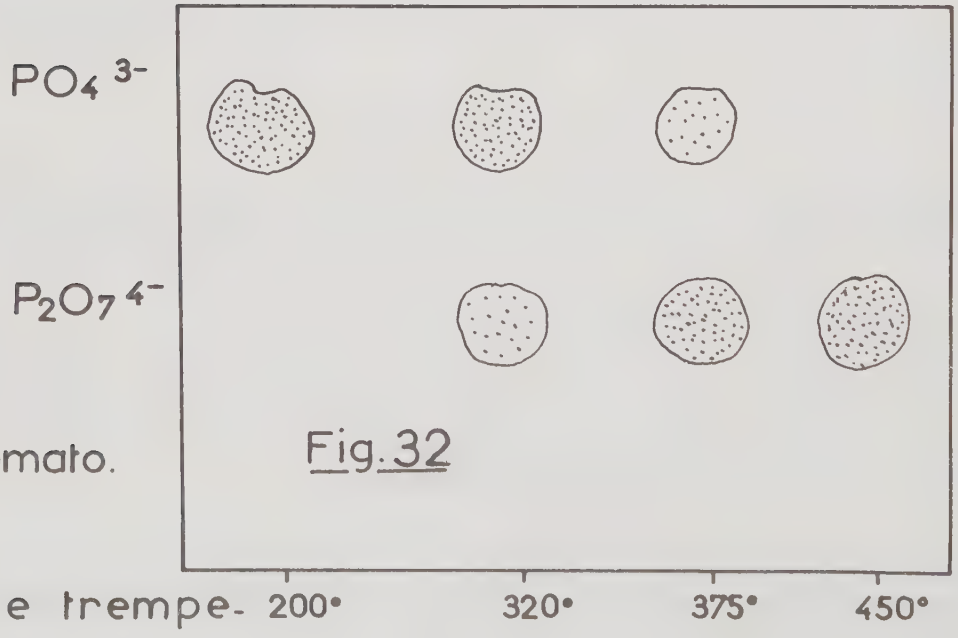


Fig. 32

A la suite de ces observations, nous adoptons de préférence la distinction entre phosphates anhydre de haute et basse températures plutôt que phosphates déshydratés en atmosphère sèche ou humide.

b) Analyse radiocristallographique

L'examen des diagrammes X montre :

- jusqu'à 300°C environ, l'existence de $CaHPO_4$ bien cristallisé ; les raies sont fines et nettes.

- de 300° à 420°C, les raies de $CaHPO_4$ disparaissent progressivement cependant que les raies de $Ca_2P_2O_7$ sont de plus en plus visibles ; les produits sont toujours bien cristallisés.

- à partir de 420°C, seules subsistent les raies de $Ca_2P_2O_7$.

Sur la Fig.(30) sont reproduits les diagrammes X d'un phosphate "solvant" chauffé successivement à 250°, 350°, 450°, 550°C, lors d'enregistrements thermogravimétriques (atmosphère ambiante). Les taux de déshydratation sont respectivement de 5,5 % - 5,9 % - 6,15 % et 6,60 %.

La Fig.(33) montre les enregistrements obtenus avec un diffractomètre à compteur pour les 3 premiers d'entre eux.

A aucun moment, l'existence d'une phase amorphe ne peut être soupçonnée.

c) A.T.D.

A la différence du phosphate anhydre de haute température , aucun accident exothermique n'apparaît sur les courbes d'A.T.D.

Le pic endothermique --aux environs de 410°--, correspondant à la transformation en pyrophosphate, existe toujours, mais il apparaît beaucoup plus tôt (ce qui est en accord avec les résultats de l'A.T.G.) et son tracé est plus étalé. Souvent, il est dédoublé et alors l'importance relative de chaque accident est fonction de la quantité de pyrophosphate qui se forme avant et après 380° (Fig.31).

Ces observations laissent supposer que la transformation en pyrophosphate s'effectue suivant un processus complexe.

d) Chromatographie

Les chromatogrammes décèlent la présence :

- à $\theta < 300°C$ de l'ion PO_4^{3-} seul.

- à $300°C < \theta < 420°C$ des anions PO_4^{3-} et $P_2O_7^{4-}$; les taches correspondent à l'anion PO_4^{3-} ont une intensité qui diminue progressivement cependant que les taches caractéristiques de l'ion $P_2O_7^{4-}$ deviennent de plus en plus intenses et subsistent seules à $\theta > 420°C$ (Fig. 32).

A aucun moment n'apparaissent des taches relatives à des anions plus condensés dont la présence traduirait l'existence d'une phase amorphe.

Conclusion

L'évolution du phosphate anhydre de basse température commence dès 300°C environ pour donner naissance, à 420°C, au pyrophosphate $Ca_2P_2O_7$ bien cristallisé.

DIAGRAMMES X (DIFFRACTOMETRE à COMPTEUR)

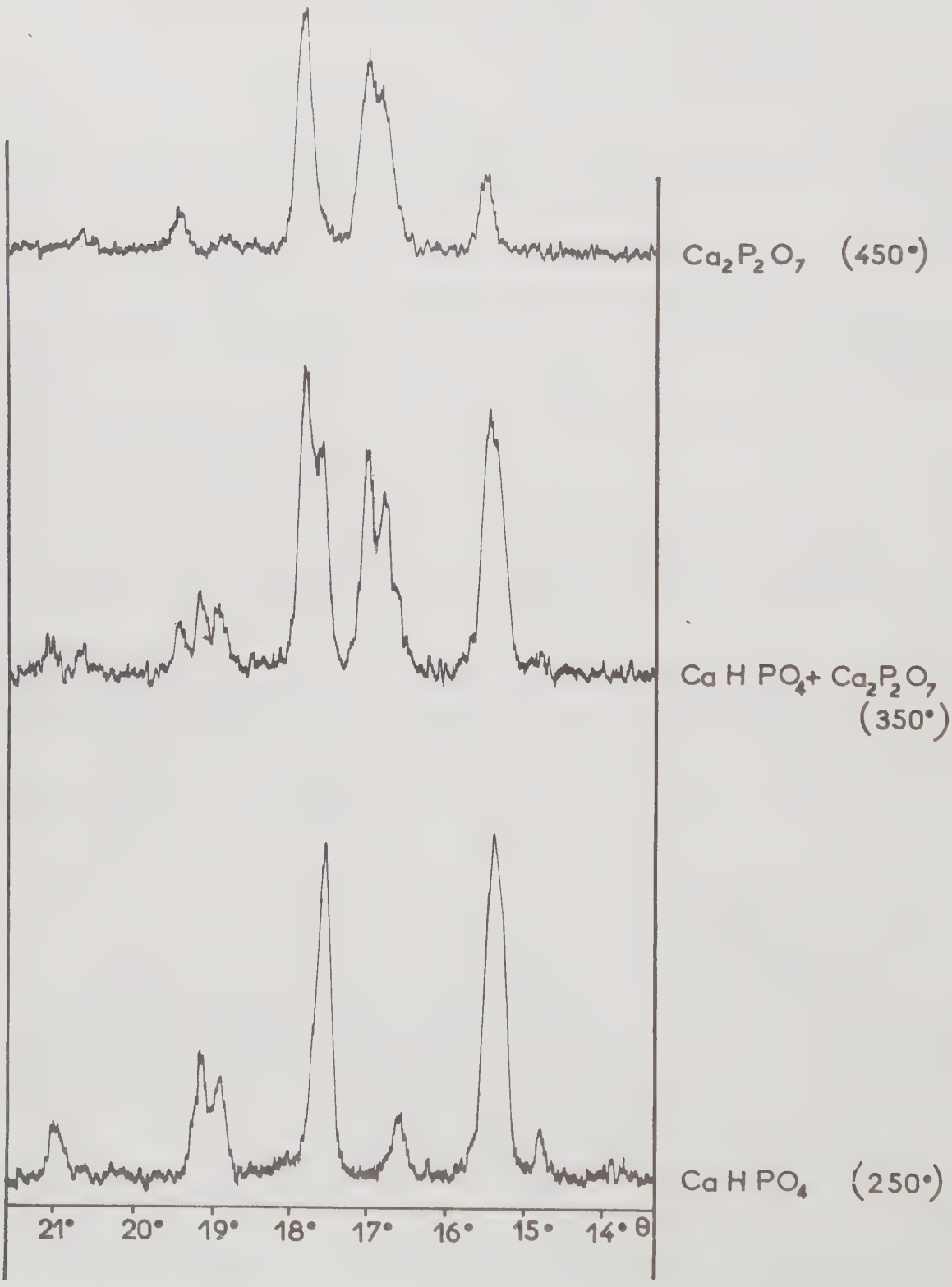


Fig. 33

Il n'y a pas de phase amorphe : d'une part d'après l'examen des diagrammes X, d'autre part d'après l'interprétation des courbes d'A.T.D. et des chromatogrammes.

C / Phase amorphe

L'existence d'une phase amorphe , déjà supposée d'après l'examen des diagrammes X , est en accord avec les résultats de la chromatographie qui révèlent la présence des anions tri, tétraphosphoriques. En effet, lors de l'étude de $MgHPO_4$ $3H_2O$ et surtout de $BeNH_4PO_4$ $0,5\ H_2O$ et $MgNH_4PO_4$ xH_2O —dans ce cas en collaboration avec J.J. ETIENNE (48)—, une phase amorphe a été observée au cours de la pyrolyse dans des domaines étendus de température. ROCEZ (49) a fait une constatation analogue pour $CaNH_4PO_4$ H_2O.

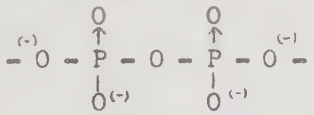
Les chromatogrammes des produits amorphes , trempés à différentes températures , indiquent la présence des anions : mono, di, tri et tétraphosphoriques , en proportions variables , au cours de l'évolution de la phase amorphe dont la décomposition avec perte d'eau (et d'ammoniac) se poursuit en cours de chauffage. Cette évolution d'une phase homogène amorphe , dont la composition varie en fonction de la température jusqu'à atteindre celle du diphosphate final , rappelle les résultats obtenus par VAN WAZER (50) et relatifs , en particulier , aux verres de phosphate de sodium pour lesquels la valeur de $R = Na_2O/P_2O_5$ peut varier de 0 à 2 ($R = 1$ pour NaH_2PO_4). D'après cet auteur, il se produirait en phase liquide homogène une réorganisation des phosphates linéaires due aux possibilités de coupures de chaînes formées de tétraèdres PO_4 et de recombinaison des éléments de chaîne suivant un autre schéma . On distingue et on identifie expérimentalement les tétraèdres PO_4 d'après leur position dans la chaîne : les tétraèdres ortho (o), terminaux (t), médians (m) ... La théorie établie par VAN WAZER suppose l'existence d'équilibres du type : $2t \rightleftharpoons m + o$ ..., caractérisés chacun par une constante K ; des hypothèses sont formulées sur la valeur des constantes K suivant la nature des liaisons P-O-P d'une part et du métal M d'autre part. On peut alors tracer en fonction de R les courbes théoriques de répartition en unités structurales (o) (m) ... pour des valeurs probables des constantes K . La comparaison avec les courbes expérimentales résultant de l'analyse par chromatographie quantitative ou par spectroscopie R.M.N. montre un assez bon accord.

A partir de la répartition établie en éléments constitutifs , VAN WAZER tente de prévoir de quelle manière ces éléments peuvent se regrouper pour donner les différents types de chaînes . Il utilise à cet effet les méthodes de calcul statistique mises au point par FLORY dans ses études sur les hauts polymères (51).

Nous pensons que ces considérations peuvent s'appliquer au cas des phases amorphes que nous avons rencontrées.

Les recherches poursuivies par BOULLÉ et ETIENNE (52) ont montré la généralité de la formation intermédiaire des phases amorphes au cours de la pyrolyse des orthophosphates $MHPO_4$ xH_2O et MNH_4PO_4 yH_2O (M = Co, Ni..). C'est à partir de ces phases amorphes de composition complexe (le rapport global M/P demeurant égal à 1) que la réorganisation s'effectuerait toujours pour atteindre le diphosphate final $M_2P_2O_7$.

Les chaînes courtes des tri, tétra, pentaphosphates et parfois des phosphates plus condensés se coupent pour donner un édifice stable , un pyrophosphate constitué de deux tétraèdres PO_4 ayant un atome d'oxygène commun :



Conclusion

En résumé , la transformation du phosphate bicalcique anhydre en pyrophosphate $Ca_2P_2O_7$ peut s'effectuer :

- soit directement si le phosphate a été préparé en atmosphère humide

- soit avec apparition d'une phase amorphe intermédiaire de composition complexe si le phosphate a été préparé en atmosphère sèche.

CONTRIBUTION à l'ETUDE des PHOSPHATES BIMAGNESIEN et BIBERYLLIQUE

INTRODUCTION

Après avoir décrit la préparation du phosphate bicalcique par addition de solvants organiques à des solutions de phosphate monocalcique, nous avons envisagé d'appliquer ce mode opératoire à la préparation des phosphates bimétalliques inconnus ou mal connus . C'est ainsi qu'après avoir constaté qu'il était possible par cette méthode de précipiter le phosphate bimagnésien connu $MgHPO_4\ 3H_2O$, nous avons tenté d'obtenir le phosphate bibéryllique $BeHPO_4\ xH_2O$; ce travail nous a conduit à étudier le phosphate ammoniaco-béryllique dont la pyrolyse fournirait, d'après certains auteurs, le phosphate bibéryllique . Aussi, après avoir décrit brièvement la préparation du phosphate bimagnésien, nous exposerons le résultat de nos recherches d'une part sur le phosphate bibéryllique d'autre part sur le phosphate ammoniaco-béryllique ; puis, nous comparerons les pyrophosphates de béryllium $Be_2P_2O_7$ provenant de ces différents phosphates.

Cet exposé est donc divisé en 4 parties :

1° Préparation du phosphate bimagnésien

2° Essai de préparation du phosphate bibéryllique

3° Etude du phosphate ammoniaco-béryllique

4° Etude sur les pyrophosphates de béryllium.

CHAPITRE VII

PHOSPHATE BIMAGNESIEN

PREPARATION du PHOSPHATE BIMAGNESIEN

Plan

Analyse thermogravimétrique
Analyse thermique différentielle
Recherche d'une phase amorphe par chauffages successifs
Chromatographie sur papier

Conclusion

L'addition d'un solvant organique à une solution de phosphate monomagnésien précipite un produit de formule voisine de $MgHPO_4\ 3H_2O$.

- les solvants organiques utilisés sont l'acétone et le dioxanne ; tous ceux cités précédemment pourraient aussi être employés.

- le phosphate monomagnésien est préparé à partir d'un mélange stoechiométrique de MgO calciné et de H_3PO_4 . L'épaisse bouillie blanche formée est dissoute dans le minimum d'eau et évaporée au bain-marie . Le résidu est lavé à l'éther par broyage au mortier et décantations , puis filtré et séché sur $CaCl_2$.

Préparation du phosphate bimagnésien

1,5 g de phosphate monomagnésien sont dissous dans 25 ml d'eau. A cette solution agitée magnétiquement , 50 ml du solvant organique sont ajoutés, soit goutte à goutte, soit rapidement. Il se forme immédiatement une émulsion qui, au repos, est constituée :

- d'une couche inférieure, légèrement jaunâtre, d'apparence huileuse, de phosphate monomagnésien.
- d'une couche supérieure, incolore, non analysée.

Une agitation vigoureuse entraîne la cristallisation de l'ensemble . Après 1 h d'agitation et 1 h de repos (la décantation est très rapide) le produit est lavé à l'eau par décantation , puis filtré, essoré et séché sous vide.

Dosage

Les analyses ont donné un rapport : $MgO/P_2O_5 = 2$ et ont conduit à la formule : $MgHPO_4\ 3H_2O$.

	Perte (700°C)	MgO	P_2O_5	TOTAL	MgO/P_2O_5
calculé	36,14 %	23,13 %	40,73 %	100,00	2
trouvé	35,95 %	23,4 %	41,2 %	100,55	1,99

Notons cependant que la constance de poids n'est jamais atteinte par séchage sous vide ; le phosphate continue de perdre insensiblement un peu d'eau.

Diagramme X

Le diagramme X de ce phosphate présente des raies fines et nettes identiques à celles de $MgHPO_4$ $3H_2O$ préparé à partir de $MgCO_3$ ou de MgO et H_3PO_4.

De plus , chauffé à 700°C , le diagramme X est identique à celui provenant d'une calcination de $MgNH_4PO_4$ $6H_2O$

Une étude plus approfondie de ce phosphate apporte les renseignements suivants :

1° Analyse thermogravimétrique

La courbe d'A.T.G. est régulière ; la perte d'eau qui débute vers 80°C est rapide et importante jusqu'à 200°C , puis ralentit progressivement jusqu'aux environs de 480°C.

2° Analyse thermique différentielle

- un accident endothermique entre 100° et 200°C correspond à la grande perte signalée dans l'A.T.G.
- un accident exothermique vers 650°C ne peut traduire qu'une cristallisation. (Fig. 34)

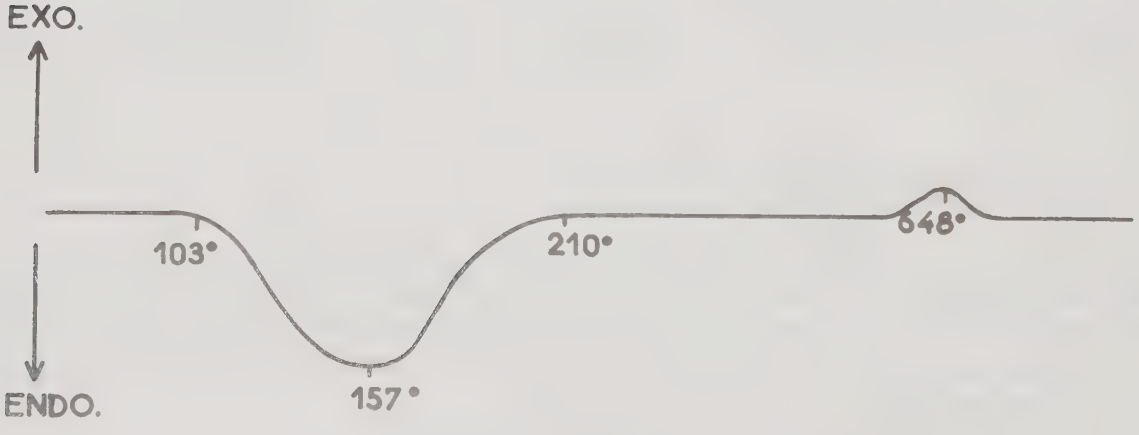


Fig. 34

3° Recherche d'une phase amorphe par chauffages successifs

Les chauffages isothermes de 10° en 10°C ont été réalisés à l'atmosphère ambiante ; la durée de chaque chauffage est de 1 h (Fig. 35).

- jusqu'à 140°C , le phosphate est cristallisé d'après les diagrammes X.
- de 140° à 500°C , il est complètement amorphe.
- à partir de 500°C , quelques raies apparaissent.
- à 700°C , $Mg_2P_2O_7$ est bien cristallisé ; ceci est en accord avec les résultats de l'A.T.D. (pic exothermique vers 650°C).

4° Chromatographie sur papier

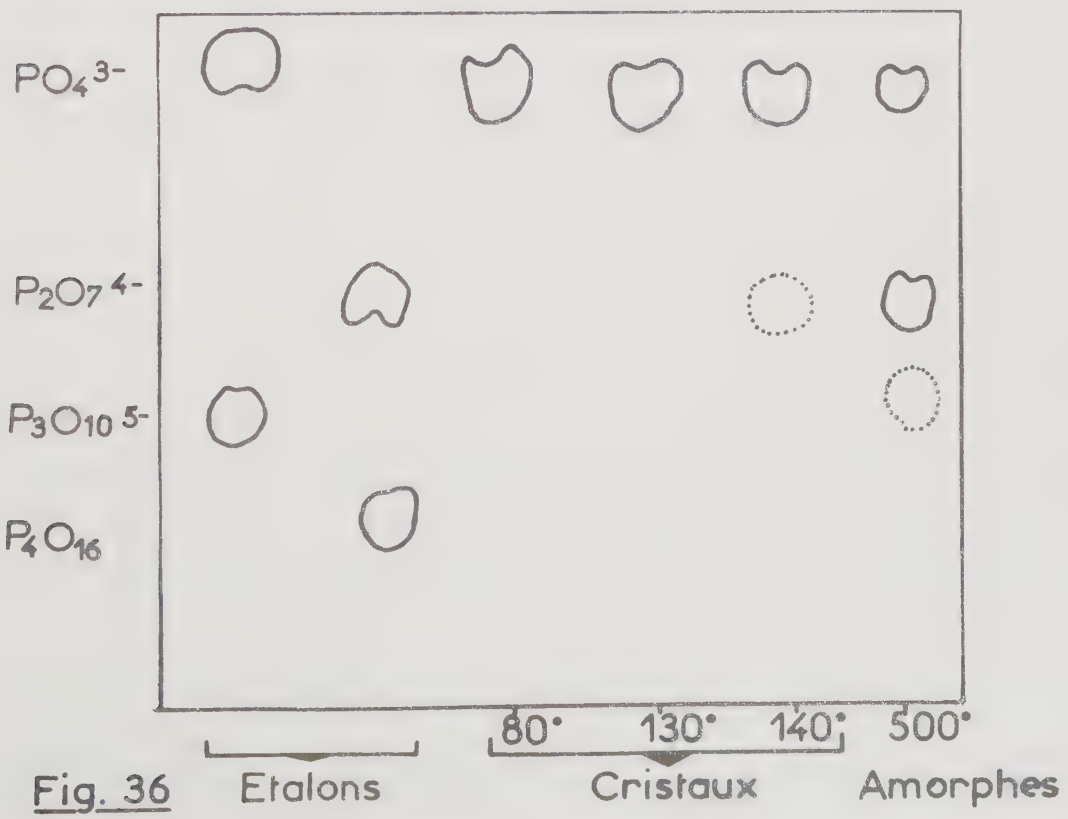


Fig. 36

L'étude chromatographique des produits soumis aux chauffages isothermes confirme et complète les observations précédentes (Fig. 36) :

- à 80°C : présence de PO_4^{3-}.
- à 130°C : une très faible trace de $P_2O_7^{4-}$ s'y ajoute.
- à 140°C : $P_2O_7^{4-}$ apparaît nettement.
- à 500°C : à PO_4^{3-} et $P_2O_7^{4-}$ viennent s'ajouter des traces de $P_3O_{10}^{5-}$.
- à 700°C : $P_2O_7^{4-}$ subsiste seul.

Conclusion

L'addition d'un solvant organique à une solution de phosphate monomagnésien provoque la précipitation du phosphate bimagnésien $MgHPO_4\ 3H_2O$: ce phosphate se déshydrate par chauffage avec formation intermédiaire d'une phase amorphe précédant le passage au pyrophosphate. Ces résultats sont conformes à ceux que nous venons de décrire à propos du phosphate bicalcique : aussi, essaierons-nous de les étendre au phosphate bibérylliique. Notre but est de le préparer, puis d'étudier sa déshydratation.

PHOSPHATES DE BERYLLIUM

CHAPITRE VIII

PREPARATION DU PHOSPHATE BIBERYLLIQUE

Plan

Travaux antérieurs

A/ Méthodes de préparation

1° En milieu hydraté : à partir d'une solution de $Be(H_2PO_4)_2$

a) préparation de la solution $Be(H_2PO_4)_2$

b) précipitation à l'aide d'un solvant

- en solution concentrée
  - addition brutale
  - addition moins rapide
- en solution diluée :

2° En milieu anhydre : à partir de $BeCO_3$

B/ Discussion pour établir la formule

1° Examen des diagrammes X

2° Attaque par l'eau

Conclusion

Travaux antérieurs

Pour préparer ce phosphate, différentes méthodes ont été utilisées par SCHEFFER (53), ATTERBERG (54), BLEYER et MULLER (55) :

- action d'une solution de phosphate disodique sur un sel de béryllium
- précipitation à l'aide d'alcool d'une solution aqueuse d'hydroxyde de béryllium dans un excès d'acide phosphorique dilué.

Ils ont obtenu des sels amorphes , assez mal définis , auxquels ils ont attribué des formules voisines de $BeHPO_4\ 3H_2O$ ou $6H_2O$.

TRAVERS et PERRON (38) , en ajoutant de l'alcool à une solution de phosphate monobéryllique, précipitent un produit dont le rapport BeO/P_2O_5 est voisin de 2. Ils affirment cependant que le phosphate secondaire n'existe pas mais qu'il se dismute en sel

primaire et en sel tertiaire, suivant la réaction:

$$4\ BeHPO_4 \longrightarrow Be_3(PO_4)_2 + Be(H_2PO_4)_2$$

Plus récemment , GORIA et AIROLDI (56) considèrent que le produit résultant du chauffage à 400°C du phosphate ammoniaco-béryllique serait $BeHPO_4$ caractérisé par son diagramme X.

Nous verrons au cours de cette étude que :

1° Contrairement à ce qu'affirment TRAVERS et PERRON , il est possible de préparer un composé bien défini et stable de rapport : $BeO/P_2O_5 = 2$.

2° Le composé cristallin auquel GORIA et AIROLDI attribuent la formule $BeHPO_4$ ne constitue pas une étape intermédiaire au cours de la décomposition thermique de $BeNH_4PO_4$.

A/ Méthodes de préparation de $BeHPO_4\ xH_2O$

Outre la précipitation d'une solution aqueuse de phosphate monobéryllique par des solvants organiques, nous avons mis en oeuvre une autre préparation en milieu anhydre.

Nous décrivons d'abord ces deux modes opératoires, l'un en milieu hydraté l'autre en milieu anhydre avant de considérer les produits recueillis.

Matières premières

$BeCO_3$ - Produit Prolabo contenant 47,2 % BeO (vérifié par une perte au feu).
H_3PO_4 - Produit R.P. Prolabo contenant 84 - 87 % de H_3PO_4 anhydre.
Solvants - Produits R.P. Prolabo quand ils existent sous cette qualité , sinon purs. Le plus utilisé a été l'acétone R.P.

1° Préparation à partir d'une solution aqueuse de $Be(H_2PO_4)_2$

a) préparation de la solution de $Be(H_2PO_4)_2$

Elle se fait facilement en ajoutant progressivement le carbonate de béryllium à l'acide phosphorique concentré (en léger excès par rapport aux proportions stoechiométriques).

Il se forme par agitation une pâte lisse qui s'épaissit à chaque addition de sel mais qui est très soluble dans l'eau . L'analyse de la solution fournit pour le rapport BeO/P_2O_5 la valeur 1,0 attendue, la teneur en P_2O_5 étant de 55 g/l.

b) Précipitation de la solution de $Be(H_2PO_4)_2$ à l'aide d'un solvant

Elle a été faite d'une part avec la solution préparée ci-dessus, que nous appellerons "concentrée", d'autre part avec une solution diluée à 18 g/l de P_2O_5 (57). L'introduction du solvant a été plus ou moins rapide.

α) solution concentrée 55 g/l P_2O_5 :

L'addition brutale de solvant, en volume égal à celui de la solution de phosphate monobéryllique, provoque la précipitation de masses visqueuses, élastiques, d'un bel aspect moiré ; elles retiennent des quantités importantes de liquide difficile à éliminer par lavage ; après séchage à l'air ou sous vide pour chasser la plus grande partie

du solvant, le produit devient terne et perd sa plasticité ; broyé, il a l'aspect d'une poudre blanche amorphe . Sa composition est voisine de celle du phosphate bibéryllique, mais comme il retient du phosphate monobéryllique le rapport BeO/P_2O_5 est de l'ordre de 1,8 et non de 2 . D'après l'examen des diagrammes X, il reste amorphe même après chauffage à 590°C; la perte au feu oscille de 24 à 28 % ; le résidu a un aspect boursouflé et noirâtre qui traduit la présence d'acétone dans le produit initial.

L'addition moins rapide de solvant effectuée à l'aide d'une burette permet la précipitation d'un produit moins visqueux, plus divisé, donc moins difficile à laver et finalement pur.

Cependant , les meilleurs résultats proviennent des précipitations effectuées à partir de solutions diluées.

β) solution diluée 18 g/l P_2O_5 :

Le précipité formé par addition de solvant est beaucoup plus divisé ; il peut être recueilli, lavé, séché sans difficulté.

Pour une dilution donnée de la solution de $Be(H_2PO_4)_2$, le rendement en phosphate $BeHPO_4$ exige, pour être notable, l'emploi de grands volumes de solvants . D'autre part, lorsqu'une certaine quantité de précipité est formée, il a tendance à se rassembler et à donner une masse encore visqueuse lors d'une agitation prolongée. Nous avons donc adopté le mode opératoire suivant : précipitation de plusieurs fractions de 100 ml par la même quantité de solvant introduit en goutte à goutte rapide ; agitation deux minutes et lavage rapide à l'eau glacée, par décantation de chaque fraction. Les précipités sont réunis et séchés sous vide. On peut ensuite procéder à un broyage puis, avec précautions, à un second lavage à l'eau : les dernières traces d'acétone qu'il était impossible d'extraire complètement avant séchage sont alors éliminées.

L'analyse de différents échantillons a donné en moyenne les résultats suivants :

	Perte	MgO	P_2O_5	MgO/P_2O_5
trouvé	26,15 %	19,25 %	55,20 %	1,98

ce qui correspond sensiblement à la formule $BeHPO_4$ 1,37 H_2O.

Les diagrammes X révèlent des produits amorphes.

Pour tenter de pallier les inconvénients précédents, nous avons également préparé du phosphate bibéryllique en milieu anhydre.

2° En milieu anhydre : à partir de $BeCO_3$

Le carbonate est attaqué par la quantité stoechiométrique d'acide phosphorique sensiblement anhydre (après maintien à l'étuve à 105°C pendant 24 h).

Mode opératoire

Le carbonate de béryllium est introduit peu à peu dans l'acide phosphorique anhydre, rendu plus fluide par dilution avec l'acétone. Par agitation, on obtient une pâte blanche que l'on abandonne 24 h pour permettre l'attaque totale du carbonate.

La pâte est ensuite broyée et séchée sous vide.

Bien que la préparation ait lieu en milieu anhydre , le produit recueilli a une perte au feu plus grande que celui décrit précédemment (29 à 30 % au lieu de 25 à 26 %). Cette perte peut résulter, d'une part de l'acétone retenue, d'autre part de l'eau provenant de la réaction :

$$H_3PO_4 + BeCO_3 \longrightarrow \underbrace{P_2O_5 \cdot 2BeO \cdot H_2O}_{2\ BeHPO_4} + 2H_2O$$

qui aurait été fixée.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Tableau XV

N°	Perte au feu	P_2O_5	BeO	TOTAL	BeO/P_2O_5	H_2O/BeO
704	29,2 %	52,1 %	18,45 %	99,77	2,01	2,2
933	29,3 %	52,2 %	18,45 %	99,8	2	2,2

ce qui donne la formule : 0,5 P_2O_5 BeO 2,2 H_2O ou $BeHPO_4$ 1,7 H_2O.

Comme ceux résultant de la préparation précédente , les produits sont amorphes d'après les diagrammes X.

B/ Discussion pour établir la formule

Nous nous sommes assurés que nous n'étions pas en présence d'un mélange équimolaire de phosphates mono et tribérylliques, tel que l'envisageaient TRAVERS et PERRON en procédant :

d'une part, à l'examen des diagrammes X et des courbes d'A.T.G.
d'autre part, à l'attaque par l'eau.

1° Examen des diagrammes X et des courbes d'A.T.G.

D'après son diagramme X, le sel est amorphe : s'il renfermait du phosphate monobéryllique, nous retrouverions le spectre bien connu de $Be(H_2PO_4)_2$ ou d'un de ses hydrates ; tous les phosphates orthomonométalliques sont cristallisés.

L'analyse thermogravimétrique sous vide et à l'air a été réalisée dans le double but de faire cristalliser le produit amorphe et de suivre sa déshydratation qui s'effectue régulièrement jusqu'à 600°C sans étape intermédiaire . La cristallisation débute après calcination à des températures voisines de 600°C mais les premières raies qui apparaissent sont celles du pyrophosphate $Be_2P_2O_7$. A plus haute température, la transformation est totale : les diagrammes X sont identiques à celui du pyrophosphate provenant de la calcination du phosphate ammoniaco-béryllique :

$$2BeNH_4PO_4 \longrightarrow Be_2P_2O_7 + 2\ NH_3 + H_2O.$$

Cette évolution constitue une preuve supplémentaire de l'existence d'un phosphate bibéryllique. Quant au pyrophosphate, il sera étudié ultérieurement (cf. p.87).

SILBER et JAULMES (58), reprenant nos travaux, ont signalé qu'après deux années de vieillissement sous vide P_2O_5, le sel amorphe cristallisait et répondait alors à la formule : $BeHPO_4\ 1H_2O$.

2° Attaque par l'eau

Le phosphate monobéryllique est très soluble dans l'eau. Les phosphates bimétalliques le sont en général très peu, d'où l'intérêt d'effectuer une attaque par l'eau, à la température ordinaire, du phosphate préparé ; cette attaque a été suivie par mesure du pH en fonction du temps . Celui-ci diminue rapidement au début de l'expérience (il passe de 5,4 à 4,2 après les 7 premières heures) pour se stabiliser finalement à 3,8. Dans l'un des essais , 813 mg de phosphate soit 430 mg de P_2O_5 ont été mis en suspension dans 100 ml d'eau . La quantité de P_2O_5 passée en solution en fin d'expérience n'est que de 13 mg environ. Or, si la moitié du P_2O_5 contenu dans le produit était à l'état de phosphate monobéryllique, très soluble, on devrait recueillir au moins 15 fois plus de P_2O_5 -- de toutes manières, le rapport BeO/P_2O_5 n'a pu être établi par suite de la trop faible teneur en béryllium de la solution — . Il est plus normal d'envisager une faible solubilité du phosphate bibéryllique qui peut aussi s'hydrolyser légèrement.

Conclusion

Le phosphate étudié doit être considéré comme un phosphate bibéryllique de formule $BeHPO_4\ xH_2O$ $(1 < x < 2)$, mais caractérisé uniquement par son rapport $BeO/P_2O_5 = 2$; il est amorphe et insoluble dans l'eau ; par évolution thermique, il se déshydrate sans cristalliser jusqu'à 600°C , température à laquelle il se transforme en diphosphate $Be_2P_2O_7$ connu.

CHAPITRE IX

ETUDE du PHOSPHATE AMMONIACO-BERYLLIQUE $BeNH_4PO_4\ xH_2O$

Plan

Travaux antérieurs

A/ Préparation de $BeNH_4PO_4\ xH_2O$

B/ Analyse du produit

C/ Décomposition thermique

- thermogravimétrie
- dégagement de NH_3
- analyse thermique différentielle
- phase amorphe

Travaux antérieurs

La possibilité de doser le béryllium par l'intermédiaire du phosphate ammoniaco-béryllique a amené les chercheurs (59)(60)(61) à préciser les conditions de précipitation et de calcination de ce composé . Ils se sont peu préoccupés de l'évolution thermique du précipité initial et, en particulier, de la formation de produits intermédiaires définis. ROSSLER (62), le premier, a signalé que le phosphate ammoniaco-béryllique n'avait pas exactement la formule $BeNH_4PO_4\ xH_2O$; il a constaté un déficit en NH_3 et à la calcination un poids de $Be_2P_2O_7$ supérieur à la théorie.

Les travaux de ROSSLER ont été repris par CUPR (63) au cours d'une longue étude. Plus récemment, GORIA et AIROLDI (56), après une étude comparative considèrent que la méthode de CUPR est la meilleure. Nous la décrirons ultérieurement car nous l'avons adoptée après quelques essais , notre but étant moins de faire un dosage de Be que d'obtenir un produit de formule très voisine de $BeNH_4PO_4\ xH_2O$ et d'en étudier la pyrolyse.

C'était aussi la préoccupation de GORIA et AIROLDI dont les principaux résultats sont les suivants :

1° Le phosphate ammoniaco-béryllique, préparé suivant la méthode de CUPR, est sensiblement amorphe lorsqu'il est précipité et maintenu à la température ambiante : le diagramme X permet néanmoins de distinguer deux raies larges et floues correspondant aux raies les plus intenses du produit bien cristallisé, tel qu'on l'obtient par maintien du produit amorphe 2 ou 3 h au bain-marie ; GORIA et AIROLDI lui attribuent alors la formule $BeNH_4PO_4\ xH_2O$, avec $x < 1$ mais voisin de 1.

Le phosphate précipité à froid est peut-être à rapprocher du phosphate ammoniaco-béryllique également amorphe , décrit par DUVAL (64) , de formule $BeNH_4PO_4\ 6H_2O$, et dont la courbe de déshydratation analogue à celle obtenue par GORIA et AIROLDI ne montre aucun accident.

2° Ces derniers auteurs ont interprété la courbe thermogravimétrique du phosphate cristallisé de la façon suivante :

- de 20° à 250°C : perte totale de l'eau d'hydratation , le produit déshydraté conservant le même diagramme X que celui du phosphate initial.

- de 250° à 400°C : perte totale de l'ammoniac. Le diagramme X du produit obtenu est très simplifié par rapport au précédent, ce que les auteurs expliquent en supposant que des atomes d'hydrogène sont venus occuper les structures lacunaires provoquées par l'élimination des molécules de NH_3 . Ils admettent avoir préparé le phosphate bibérylliique cristallisé $BeHPO_4$.

Notre étude a pour objet de préparer,à l'aide de la méthode de CUPR,un phosphate ammoniaco-béryllique se rapprochant le plus possible de la formule $BeNH_4PO_4\ xH_2O$, puis d'étudier sa décomposition thermique avec comme premier objectif de retrouver l'éventuel composé $BeHPO_4$ cristallisé signalé par GORIA et AIROLDI et, dans l'affirmative, de le comparer au phosphate bibéryllique préparé par précipitation à l'aide des solvants.

A/ Préparation de $BeNH_4PO_4\ xH_2O$

Notre mode opératoire est le suivant : 270 mg de Be pur (Péchiney) (99,7 % Be + 0,3 % BeO) sont attaqués à froid pendant plusieurs semaines par la quantité stoechiométrique de HCl N. La solution de chlorure de béryllium est diluée à 1500 ml ; on y ajoute 80 g de nitrate d'ammonium en solution saturée et de l'ammoniaque concentrée, goutte à goutte, jusqu'à début de précipitation (pH 6 - 6,2). Par addition brutale de la quantité sensiblement théorique de phosphate diammonique , soit 1,2 g dissous dans un minimum d'eau , il se forme un précipité gélatineux abondant. Après un repos de 2 h environ , la solution est ramenée à un pH voisin de 4,5 à l'aide d'acide nitrique concentré (virage du rouge de méthyle) puis chauffée à une température de 70-80°C ; un réfrigérant surmontant le ballon évite toute perte d'ammoniac . Le précipité gélatineux cristallise peu à peu et se rassemble, après environ 1 h de chauffage, en poudre fine ; la cristallisation est améliorée par maintien de 3 h à cette température (*). Le produit, laissé au repos jusqu'au lendemain, est lavé avec une solution chaude de NH_4NO_3 à 1 % contenant quelques gouttes d'ammoniaque jusqu'à la disparition des ions Cl^-. Il est filtré , essoré , puis séché sur P_2O_5 (65).

B/ Analyse du produit

La perte au feu ΔP effectuée à 700-750°C traduit le départ d'eau et d'ammoniac.

La différence entre la perte à la calcination et la quantité d'ammoniac donne le pourcentage d'eau : eau de constitution et eau d'hydratation.

Les résultats de trois analyses sont rassemblés dans le tableau XVI.

Bilan - La somme $\Delta P + BeO + P_2O_5$ est sensiblement égale à 100 % et le rapport BeO/P_2O_5 est toujours très voisin de 2.

(*) CUPR ajoute ensuite, après refroidissement et repos, quelques gouttes d'ammoniaque concentrée jusqu'à un pH voisin de 5,5 et réchauffe une vingtaine de minutes à 70-80°C. Nous avons remarqué que cette opération n'améliorait pas le produit final qui, moins bien cristallisé, se filtre difficilement.

Tableau XVI

	ΔP	P_2O_5	BeO	NH_3	H_2O Totale	BeO/P_2O_5	NH_3/P_2O_5	x (Hydrat^n)	Bilan
calculé pour x=0,5	26,7	54,2	19,08	13	13,74	2	2	0,5	100
trouvé									
exp. 878	24,95	55,5	19,55	11,3	13,65	2	1,70	0,5	100
- 898	26,15	54,7	19,2	11,35	14,80	1,99	1,73	0,55	100,05
- 919	25,7	54,9	19,35	11,4	14,3	2	1,735	0,55	99,95

La teneur en NH_3 est inférieure à celle qui correspond à la formule stoechiométrique soit environ 0,9 NH_4 par groupement PO_4 et de ce fait la perte $\Delta P = P_{H_2O} + P_{NH_3}$ est trop faible.

Le terme P_{H_2O} correspond à deux pertes successives :

P_1 : déshydratation qui débute à une température inférieure à 100°C.
P_2 : formation, à 650°C, de $Be_2P_2O_7$.

Il n'est pas possible de connaître avec précision P_1 et P_2 ; en effet :

α) au cours de chauffages isothermes en courant d'ammoniac, le phosphate anhydre $BeNH_4PO_4$ ne peut être obtenu sans qu'intervienne dès 140° une légère décomposition.

β) pour que P_2 soit connu exactement, il faudrait que le phosphate initial ait une formule stoechiométrique, ce qui n'est pas le cas.

Nous estimons l'hydratation de nos produits à 0,55 - 0,6 H_2O par groupement PO_4 alors que GORIA et AIROLDI (56) indiquent 0,9 H_2O, sans préciser cependant comment ils l'avaient déterminé . L'écart peut résulter de légères différences dans le traitement du précipité gélatineux initial pour en assurer la cristallisation aussi complète que possible.

Le diagramme X de $BeNH_4PO_4$ 0,5 H_2O est reproduit Fig.45 . Il est identique à celui donné par GORIA et AIROLDI (56)(66) ce qui laisse supposer que de faibles variations sur la valeur de x n'entraînent pas de modifications visibles du spectre , d'autant que la déshydratation se fait sans changement de structure.

C/ Décomposition thermique de $BeNH_4PO_4$ 0,5 H_2O

Elle a été suivie à la thermobalance CHEVENARD ; aucune des nombreuses courbes enregistrées ne met en évidence l'étape $BeHPO_4$ signalée par GORIA et AIROLDI. Nous avons alors entrepris une étude approfondie en mettant en oeuvre, outre l'analyse thermogravimétrique, l'analyse thermique différentielle combinée avec l'examen des diagrammes X ; de plus , le dégagement d'ammoniac a été suivi dans deux groupes d'expériences au cours de chauffages, soit à la thermobalance à laquelle était adapté un dispositif convenable, soit dans un four horizontal.

1° Thermogravimétrie

Les prises sont d'environ 400 mg . Les chauffages sont faits en atmosphère sèche à des vitesses variables : 100° , 150° , 225°C/h. Les courbes obtenues sont sensiblement identiques à celles décrites par GORIA (Fig. 37).

Fig. 37

De l'analyse des produits trempés à différentes températures, il résulte que :

- jusqu'à 200°C , la perte de poids correspond presque uniquement à de l'eau.
- de 200° à 600°C , il y a départ simultané d'eau (H_2O=18) et d'ammoniac(NH_3=17).
- à 620°C , tout l'ammoniac est dégagé ; il y a encore une faible perte correspondant à la fin de la décomposition ; le produit obtenu est $Be_2P_2O_7$.

Donc, contrairement à ce que prétendent GORIA et AIROLDI, le phosphate bibéryllique $BeHPO_4$ ne constitue pas à 400°C une étape intermédiaire définie puisque à des températures plus élevées le dégagement d'ammoniac se poursuit ; ce dégagement ne semble pas avoir été suivi par les auteurs italiens.

2° Dégagement d'ammoniac

Deux dispositifs ont été utilisés :

Un premier appareillage (Fig.38) comprend un four horizontal F, relié à un enregistreur MECI qui permet de réaliser une loi de chauffe linéaire (100° et 225°C/h) . Un courant gazeux (air, azote...) entraîne les gaz dégagés dans l'eau d'un ballon B . L'ammoniac se dissout et la solution est neutralisée d'une manière continue par un acide titré HCl ou H_2SO_4 N/10 (virage du rouge de méthyle).

Différentes expériences nous ont permis d'établir, avec une très bonne reproductibilité, des courbes de dégagement d'ammoniac en fonction de la température . L'allure de ces courbes demeure la même quelle que soit la vitesse de chauffe (100° ou 225°C/h). Mais il faut distinguer deux cas :

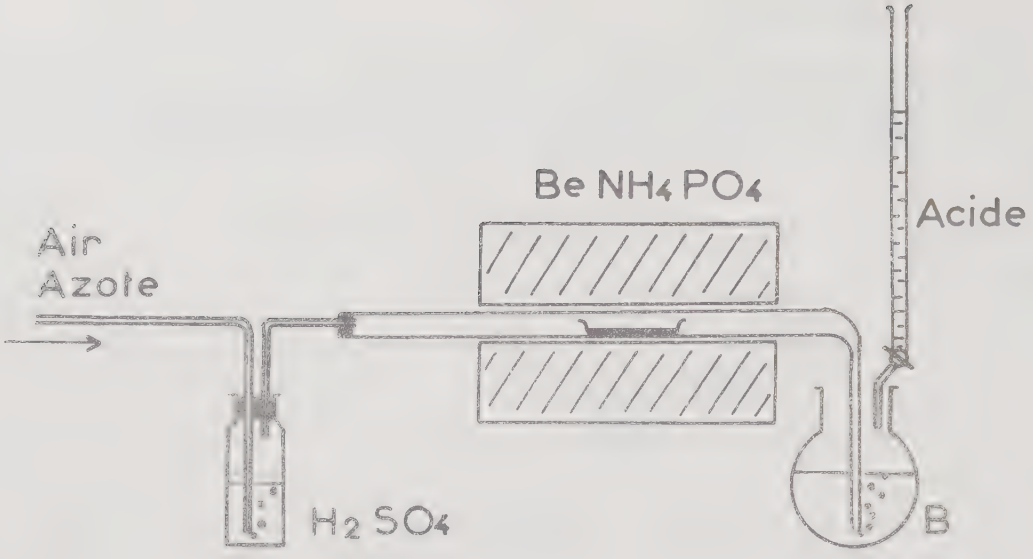


Fig. 38

a) le courant gazeux est humide (après barbottage bulle à bulle dans de l'eau chauffée): Le dégagement débute vers 340°C ; d'abord assez lent, il s'intensifie pour devenir très rapide de 300° à 350°C ; la perte d'ammoniac P_{NH_3} est alors voisine de 5 % ; après un ralentissement très net de 350° à 450°C environ (P_{NH_3} = 5,8 %), un nouveau dégagement rapide a lieu de 450° à 600°C (P_{NH_3} = 11,2 %)(Fig. 39).

b) le courant gazeux est desséché (après barbottage bulle à bulle dans H_2SO_4) ; La courbe est semblable à la précédente jusqu'aux environs de 560°C (P_{NH_3} = 9,1 %) ; nous observons alors un ralentissement dans le dégagement vers 560° et une nouvelle accélération jusqu'aux environs de 620° (P_{NH_3} = 10,8 %). Ce départ retardé d'ammoniac peut s'expliquer par le fait toujours constaté que les dégagements d'eau et d'ammoniac — dans des proportions relatives très variables — sont simultanés. Dans la zone de température 560° - 600°C , qui précède la formation du pyrophosphate, la quantité d'eau éliminée serait trop faible pour entraîner l'ammoniac restant (Fig. 40).

Les courbes révèlent donc un semi-palier très net s'étendant de 350° à 450°C ; dans ce domaine de température le produit recueilli contient encore sensiblement la moitié de l'ammoniac initial . Il est possible d'atteindre ce stade intermédiaire au cours

Tableau XVII

N°	Courant gazeux	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	620°C
923	Air comprimé	0,75	4,2	5,85	6,20	6,95	9,8
882	Azote	1,25	4,9	5,25	5,65	6,5	10,8
885	Azote humide	1,35	5	5,7	6,2	7,15	11,2

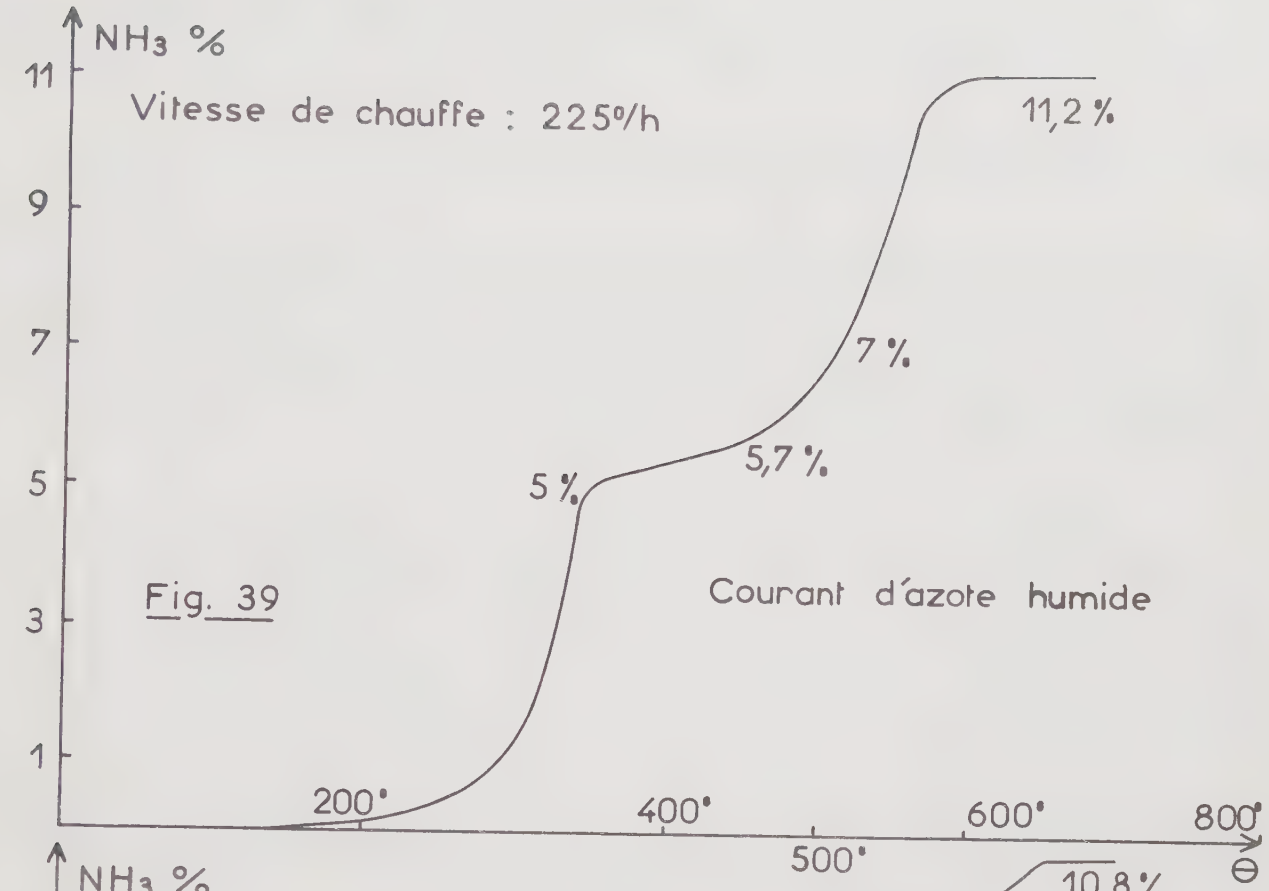


Fig. 39

Courant d'azote humide

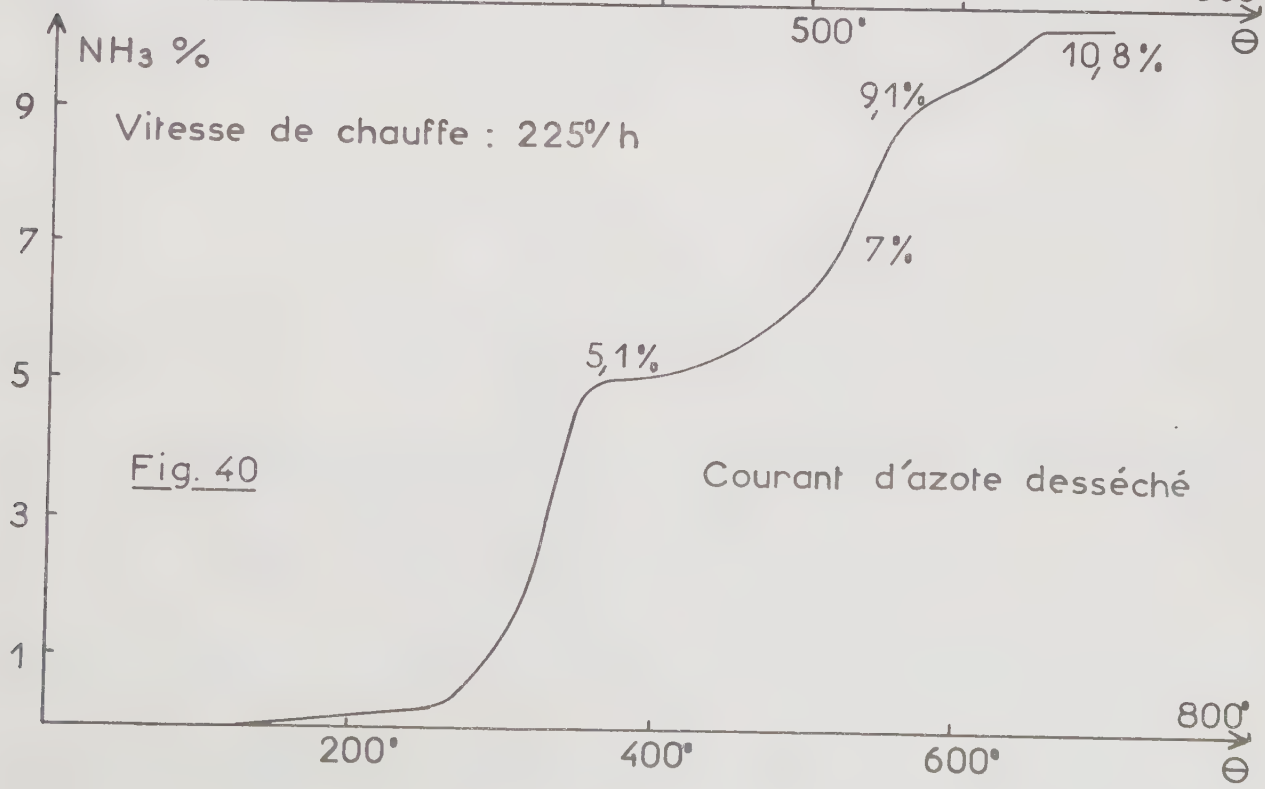


Fig. 40

Courant d'azote desséché

de chauffages isothermes à 300°C ; la réaction bien amorçée se poursuit d'elle-même jusqu'à ce que $P_{NH_3} = 5,5$ à 6 %.

Le tableau XVII montre que c'est en opérant en courant d'azote humide que nous retrouvons la presque totalité de l'ammoniac ($P_{NH_3} = 11,2$ %, dosage par KJELDAHL 11,4 %) (loi de chauffe : 225°C/h).

3° Thermogravimétrie et dosage de NH_3

L'utilisation des courbes précédentes donnant la perte d'ammoniac et des courbes enregistrées à la thermobalance donnant la perte totale $\Delta P = P_{H_2O} + P_{NH_3}$ devrait permettre de tracer (par différence des pertes) la courbe correspondant au départ de l'eau. Mais les conditions dans lesquelles sont effectuées les deux groupes d'expériences sont différentes et le tracé de la courbe est assez aléatoire. Aussi, avons-nous essayé de réaliser, dans une même expérience, une courbe de thermopesée et une courbe de dégagement d'ammoniac en adaptant à la thermobalance un dispositif permettant de recueillir les gaz dégagés et de doser l'ammoniac.

Appareillage

- Un tube T de verre ou de silice achemine les gaz dégagés vers un ballon B plein d'eau dans lequel ils se dissolvent. Leur évacuation est assurée d'une part, par un entraînement à l'aide d'un courant d'azote arrivant par un orifice situé à base du tube de verre, d'autre part, grâce à l'aspiration provoquée par une trompe à eau (Fig. 41). L'ammoniac, dès son arrivée dans le ballon, est neutralisé directement par H_2SO_4 ou HCl N/10 comme précédemment. Pour éviter toute condensation prématurée, un ruban chauffant maintenu vers 80°C entoure le tube de verre depuis sa sortie du four jusqu'au ballon.

Comme il importe que le dégagement soit régulier, il faut régler convenablement le débit d'azote et celui de la trompe à eau. Pour l'azote, un débitmètre est intercalé dans le circuit. Pour pallier les irrégularités de la trompe à eau, un grand récipient constituant une réserve de vide est intercalé entre cette trompe et le ballon ; un robinet règle facilement le débit.

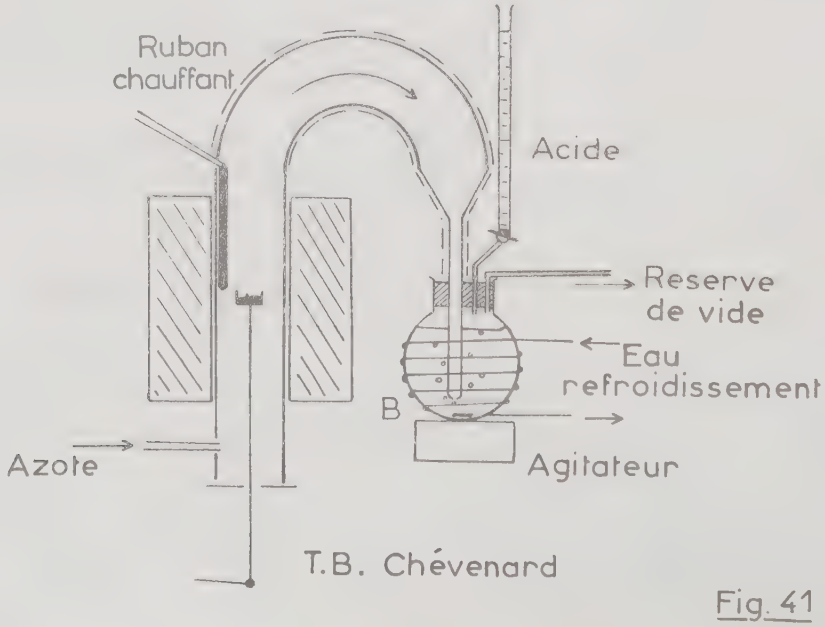


Fig. 41

Résultats

- Les courbes de thermopesée (prise d'essai : 380 mg) ont la même allure que celles déjà décrites, mais on observe un décalage d'environ 30°C ; un retard apparent de la perte de poids est dû à la circulation d'azote. Les courbes de dégagement d'ammoniac sont, en tous points, semblables à celles citées précédemment.

A l'aide des courbes de thermopesée et de dégagement de NH_3 , il est possible de tracer avec une certaine approximation la courbe de départ d'eau ; il en résulte les observations suivantes :

- la déshydratation débute à 80°C , avant tout dégagement d'ammoniac ; celui-ci commence vers 140°C ; à cette température, $p_{NH_3} = 0,15$ % et $p_{H_2O} = 1,3$ %.
- entre 140° et 250°C, le dégagement d'eau est rapide (à 250°C, $p_{H_2O} = 5$ à 6 %); celui de NH_3 est extrêmement lent ($p_{NH_3} = 0,25$ %).
- entre 250° et 350°C, nous constatons un départ rapide d'eau et d'ammoniac : à 350°C , $p_{H_2O} = 11,9$ % et $p_{NH_3} = 5$ %.
- entre 350° et 450°C, les dégagements d'eau et d'ammoniac sont très lents.
- à partir de 450°C, l'eau et l'ammoniac restant s'éliminent totalement; le produit se transforme en pyrophosphate.

4° Radiocristallographie

Le diagramme X de $BeNH_4PO_4$ 0,5 H_2O, est (comme nous l'avons déjà signalé) identique à celui décrit par GORIA (64) ; les raies sont nettes et fines (Fig. 45, a).

L'examen des diagrammes X a été effectué sur des produits trempés (au cours de l'étude du dégagement de NH_3 en courant d'azote desséché) aux températures suivantes :

a) de 360° à 450°C : phase amorphe probable, mais existence de quelques raies larges auxquelles correspondent , en Å, les distances réticulaires suivantes (Fig.45, b):

6,48 F	2,8 f
4,6 F	2,3 f
3,7 F (large et floue)	2,2 f
3,2 m	2,1 m
2,9 FF	2,0 f

Certaines de ces raies sont voisines de celles du produit initial. GORIA considère alors ce diagramme comme un diagramme simplifié de $BeNH_4PO_4$ xH_2O ; après élimination de NH_3 lacunaire, le réseau initial est conservé et il y a formation de $BeHPO_4$.

S'il n'est pas impossible que la fraction cristallisée soit $BeHPO_4$, il est certain que ce phosphate bibéryllique ne constitue pas un composé intermédiaire défini car, d'après ce que nous avons vu lors de l'étude du dégagement d'ammoniac, il reste encore à 400°C la moitié de cet ammoniac (5 à 6 %).

b) de 450° à 550°C , les raies s'affaiblissent et disparaissent.

c) de 550° à 600°C , le diagramme est celui d'un produit amorphe. Notons que le domaine de la phase amorphe varie, en températures et en étendue, suivant la vitesse et le mode de chauffage ; il est parfois très étroit et peut même disparaître (Fig. 45, c).

d) aux environs de 600°C , les raies sont celles du pyrophosphate $Be_2P_2O_7$. La même remarque que précédemment doit être faite en ce qui concerne la température ; il faut quelquefois attendre 670°, ou même 700°C, pour que le produit cristallise (Fig.45, d).

A.T.D de $BeNH_4PO_4$ $0,5H_2O$

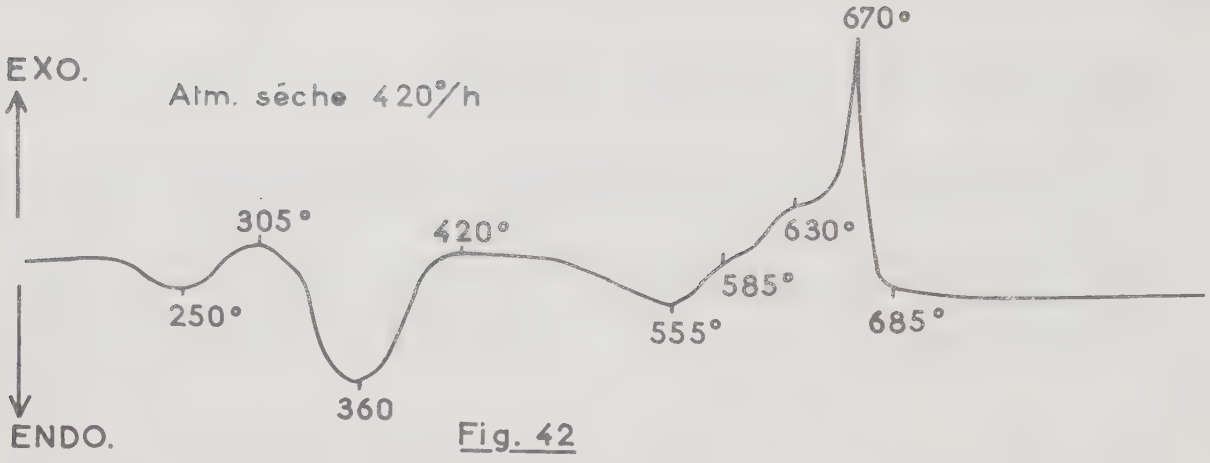


Fig. 42

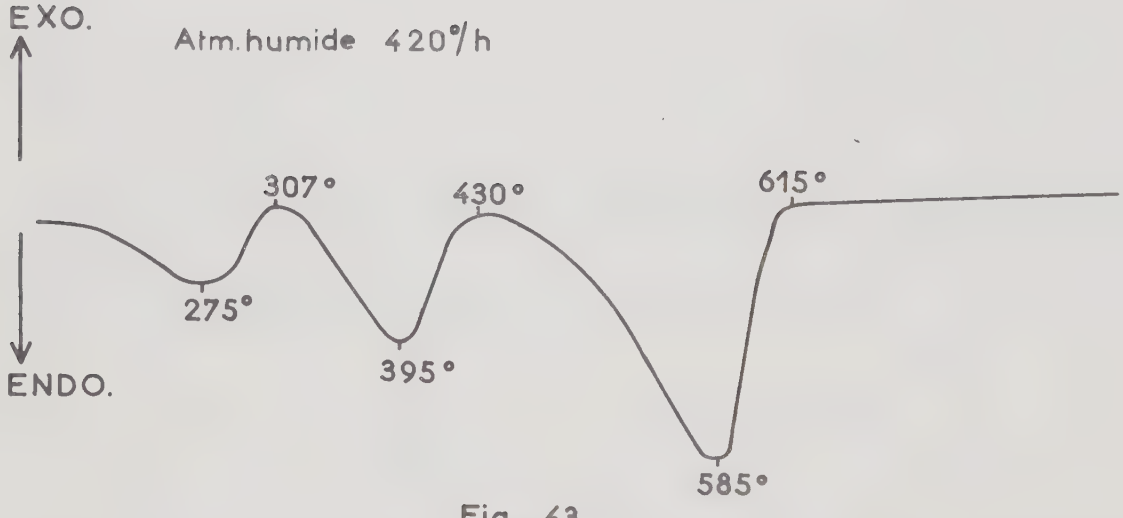


Fig. 43

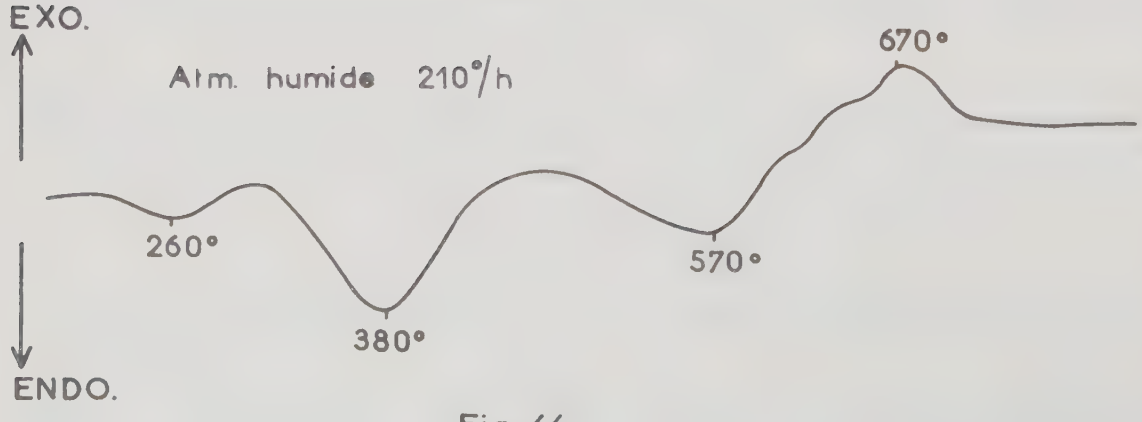


Fig. 44

a $BeNH_4PO_4 . 05 H_2O$

b $\theta = 350°C$

c $\theta = 580°C$

d $Be_2P_2O_7$ (var. I)

e $Be_2P_2O_7$ (interm.)

f $Be_2P_2O_7$ (var. II)

Fig. 45

5° Analyse thermique différentielle

Les résultats de l'analyse thermique différentielle sont en accord avec ceux déduits de l'examen des diagrammes X, des courbes d'A.T.G. et des dégagements de NH_3.

Il faut distinguer :

a) l'enregistrement en atmosphère sèche (les creusets sont dans une enceinte ouverte à l'air).

Les courbes présentent trois accidents endothermiques et un accident exothermique (Fig. 42) que l'on peut interpréter ainsi :

α) accidents endothermiques :

à $\theta = 250°C$: départ d'eau et d'un peu de NH_3 . Le diagramme X du produit trempé est presque semblable à celui du phosphate initial.

à $\theta = 360°C$: départ important de NH_3 et d'un peu d'eau . Le diagramme X est celui correspondant au palier dans l'étude du dégagement de NH_3.

à $\theta = 555°C$: nouveau départ important de NH_3 et d'un peu d'eau . Le diagramme X est flou et peu net ; il semble qu'il y ait une grande proportion de phase amorphe ; on distingue cependant nettement les raies les plus intenses du diagramme X précédent, avec la raie large et floue remplacée par deux raies fines.

β) accident exothermique

à $\theta = 670°C$: important pic aigu précédé de deux accidents faibles qui peuvent s'interpréter par l'examen des spectres des produits trempés :

1) à 585°C : diagramme X d'un phosphate presque amorphe sur lequel on distingue les interférences du produit du palier en même temps que celles du pyrophosphate.

2) à 630°C : diagramme X de $Be_2P_2O_7$, mais très affaibli.

après l'accident exothermique (685°C) : diagramme X de $Be_2P_2O_7$ bien cristallisé.

N.B. - Les enregistrements ont été effectués à la vitesse de 420°/h. A cette vitesse, il n'a pas été possible d'isoler la phase amorphe. Pour une vitesse de 210°/h, les températures des accidents endothermiques sont de 20 à 30°C plus faibles et il est facile d'isoler le phosphate amorphe.

b) l'enregistrement en atmosphère humide (les creusets sont dans une enceinte presque complètement fermée de telle sorte que le phosphate est soumis à la pression de vapeur d'eau dégagée).

Les trois accidents endothermiques existent toujours mais le troisième est beaucoup plus net que dans le cas précédent, et les températures sont plus élevées spécialement pour les deux premiers. L'accident exothermique a totalement disparu (Fig. 43).

Les diagrammes X des produits trempés après les deux premiers accidents (à 300° et 430°C) sont identiques à ceux signalés dans le cas d'une deshydratation en atmosphère sèche ; au contraire, après le 3ème accident, nous constatons la présence d'un pyrophosphate bien cristallisé et il ne semble pas qu'il y ait une phase amorphe.

N.B. - Comme précédemment, les enregistrements ont été effectués à la vitesse de 420°/h.

Pour une vitesse de 210°C/h , une partie de l'eau dégagée peut diffuser en dehors de l'enceinte et le tracé obtenu est intermédiaire entre ceux des deux courbes qui viennent d'être décrites (Fig. 44).

Phase amorphe

Elle est nettement mise en évidence , et uniquement au cours de déshydratations effectuées en atmosphère sèche , dans un intervalle de température compris entre 550° et 600°C , suivant la vitesse de chauffe . L'examen des diagrammes X laisse supposer que cette phase amorphe existe à plus basse température en même temps que le produit mal cristallisé caractérisé par quelques raies et isolé par trempe lors de l'étude du dégagement de NH_3 . La chromatographie de la phase amorphe n'a pu être réalisée malgré de nombreuses tentatives pour la mettre en solution à un pH convenable . Le fait important est qu'elle correspond dans ces conditions à une étape intermédiaire précédant la formation de pyrophosphate, ainsi que nous l'avons constaté pour de nombreux phosphates ammoniaco-métalliques (cf. p. 63).

CHAPITRE X

PYROPHOSPHATES de BERYLLIUM

Plan

A/ Obtention de pyrophosphates

B/ Différentes variétés de pyrophosphates

1° variété de basse température
2° variété de haute température

A/ Obtention de pyrophosphates

Les pyrophosphates que nous avons obtenus sont anhydres car ils proviennent tous d'une décomposition thermique. Ils ont été caractérisés par leurs diagrammes X. Quelques analyses ont confirmé le rapport : $BeO/P_2O_5 = 2$.

Nous avons vu que :

1) Le phosphate bibéryllique $BeHPO_4\ xH_2O$ ($1 < x < 2$), préparé par voie hydratée (solution $Be(H_2PO_4)_2$ + acétone) ou par voie anhydre (attaque de $BeCO_3$ par H_3PO_4), est amorphe jusqu'à 600°C.

2) Le phosphate ammoniaco-béryllique $BeNH_4PO_4\ 0,5\ H_2O$ précipite sous forme cristallisée, mais devient amorphe aux environs de 550°-600°C (cf. p. 83).

Ces phosphates portés à 700°C cristallisent et leurs diagrammes X sont identiques ; leur analyse conduit à la formule $Be_2P_2O_7$. Notons que les résidus de calcination du phosphate ammoniaco-béryllique sont blancs tandis que ceux provenant du phosphate bibéryllique sont grisâtres parfois même noirs ; il est, en effet, très difficile d'éliminer totalement l'acétone ayant servi à la préparation ; la quantité restante est trop faible pour perturber le dosage, mais suffisante pour colorer le produit.

B/ Différentes variétés de pyrophosphates

1° Variété de basse température

Toute calcination, à l'air, sous vide ou sous courant gazeux d'un phosphate de béryllium de rapport : $BeO/P_2O_5 = 2$ fournit, aux environs de 700°C, un pyrophosphate de béryllium $Be_2P_2O_7$ (variété I). Ce pyrophosphate que nous appellerons "de basse température" est caractérisé par les distances réticulaires suivantes (en Å) :

4,46 f	3,72 f	3,25 m	2,78 ff	2,20 f	2,01 m
4,20 F	3,54 FF	3,17 FF	2,61 m	2,09 m	1,82 m
4,09 F	3,38 f	2,92 f	2,23 m	2,04 f	1,70 m

Son diagramme X est reproduit Fig. 45 (d).

2° Variété de haute température

Une calcination plus poussée du pyrophosphate (entre 900° et 1200°C) conduit à une nouvelle variété de pyrophosphate (variété II) ; le rapport BeO/P_2O_5 est toujours égal à 1, mais le diagramme X est très différent du précédent (Fig. 45, f) ; les distances réticulaires sont les suivantes (en Å) :

4,71 FF	3,28 m	2,76 f	2,34 f	2,00 m
4,47 FF	3,03 m	2,65 m	2,11 F	1,96 f
3,72 FFF	2,94 FFF	2,55 m	2,05 f	1,73 F

Un phosphate intermédiaire (Fig. 45 , e) présente toutes les interférences de la variété II, avec quelques raies supplémentaires.

L'étude de ces pyrophosphates a été poursuivie par SILBER et JAULMES (67) , en particulier à l'aide de la spectroscopie I.R.

CONCLUSION

La comparaison de nos résultats et de ceux de GORIA conduit aux considérations suivantes :

l'existence d'une étape intermédiaire correspondant à $BeHPO_4$ ne peut être affirmée que si l'on enregistre le dégagement de NH_3 au cours de la pyrolyse. Toutes les observations faites non seulement pour $BeNH_4PO_4$ 0,5 H_2O mais pour de nombreux phosphates ammoniaco-métalliques, montrent qu'il y a toujours (sauf peut-être au tout début du chauffage) dégagement simultané d'eau et d'ammoniac , alors que GORIA envisage, d'après le simple examen de la courbe de thermobalance, le dégagement successif de l'eau puis de l'ammoniac.

D'après les expériences, il semble que le dégagement d'ammoniac ne soit possible qu'entraîné par un départ d'eau ; lorsque l'eau de cristallisation est éliminée, ce sera l'eau de constitution (passage au diphosphate) qui interviendra à température élevée . C'est ce que mettent en évidence les courbes de dégagement d'ammoniac qui présentent deux paliers : 380°-460°C et 560°-600°C.

Un chauffage dans un courant d'azote humide ne modifie que très légèrement — et seulement en fin de dégagement — l'allure de la courbe de départ d'ammoniac mais, évidemment, cet apport extérieur de vapeur d'eau peut ne pas avoir le même effet que l'eau libérée par le produit lui-même.

On pourrait envisager que les produits de GORIA et AIROLDI étant plus hydratés que les nôtres (0,9 H_2O au lieu de 0,5-0,6 H_2O par groupement PO_4), la totalité de l'ammoniac soit éliminée à basse température , mais cette éventualité paraît peu probable. De toutes manières, encore une fois, seule la courbe de dégagement d'ammoniac peut renseigner sur la formation de $BeHPO_4$. Rappelons que pour les autres phosphates ammoniaco-métalliques monohydratés (Mg, Co ..) , le départ d'ammoniac se poursuit à haute température avec formation intermédiaire d'une phase amorphe qui perd lentement de l'ammoniac jusqu'au moment où elle cristallise à l'état de diphosphate au-dessus de 600°C.

Certes, il ne faut pas oublier que les composés du béryllium ont souvent un comportement particulier ; ainsi , le phosphate ammoniaco-béryllique donne par chauffage, d'abord un produit intermédiaire caractérisé par quelques raies sur le diagramme X ; ensuite, apparaît la phase amorphe, alors que dans le cas général on observe successivement : ortho - phase amorphe - pyrophosphate.

Quel est ce composé intermédiaire dont la formation correspond pour nous au départ rapide d'environ la moitié de l'ammoniac et qui se traduit par un pic très net sur les courbes d'A.T.D. à 350°C ? Son diagramme X n'est pas tout à fait semblable à celui décrit par GORIA.

Pour cet auteur, il y aurait, en même temps que NH_3 se dégage, passage du réseau quadratique ($a = b = 12,80$ Å , $c = 9,65$ Å) à un nouveau réseau quadratique ($a = b = 9,05$Å $c = 9,65$ Å) qui serait celui de $BeHPO_4$ dont la maille serait plus petite, le paramètre c demeurant inchangé.

Ainsi que nous l'avons dit la simple considération de la courbe d'A.T.G. est insuffisante et il convient d'être d'autant plus prudent dans le cas présent que les deux gaz qui se dégagent ont une masse moléculaire voisine : $H_2O = 18$ et $NH_3 = 17$.

A 400°C , les pertes de poids sont sensiblement les mêmes d'après les courbes de GORIA et les nôtres. Pour cet auteur, cette perte correspond au départ de l'eau de cristallisation et de la totalité de l'ammoniac ; nous avons montré que la moitié de l'ammoniac seule est dégagée ; il faut donc admettre que la décomposition à l'état de diphosphate est déjà amorçée avec dégagement d'une partie de l'eau de constitution. Malheureu-

sement , l'analyse chromatographique des produits n'étant pas possible , la formation de diphosphate dès les basses températures ne peut être mise en évidence. Néanmoins, il y a tout lieu de penser que la phase amorphe contient, comme dans le cas général, différents anions polyphosphoriques , et en particulier l'anion $P_2O_7^{4-}$. Il est probable également que, si la phase amorphe pure n'est observable qu'au-dessus de 550°C, elle se forme déjà à basse température en même temps que le composé intermédiaire , ce qui est compatible avec l'examen du diagramme X des produits du palier qui semblent mal cristallisés.

En résumé, nous ne pensons pas qu'il se forme le composé $BeHPO_4$ au cours de la pyrolyse de $BeNH_4PO_4$ xH_2O $(0,5 < x < 1)$, du moins qu'il puisse constituer une phase pure.

Le phosphate ammoniaco-béryllique que nous avons préparé se comporte en réalité comme les phosphates ammoniaco-métalliques déjà étudiés au laboratoire (en particulier comme $MgNH_4PO_4$ H_2O) : dégagement de NH_3 jusqu'au passage au diphosphate à 600°C ; formation d'une phase amorphe entre 550° et 600°C.

La nature du composé intermédiaire reste à préciser ; comment l'ammoniac est-il retenu dans un réseau qui selon GORIA se déduirait de celui du phosphate initial par effondrement suivant une direction déterminée ? Nous ne pouvons pas dans l'état actuel de nos recherches répondre à cette question.

L'existence du phosphate bibéryllique doit être envisagée, SILBER et JAUMES(67) ayant pu faire cristalliser le produit amorphe que nous avons préparé et qui était caractérisé par le rapport $BeO/P_2O_5 = 2$. La transformation de ce phosphate amorphe en un produit qui a le même diagramme X que le pyrophosphate provenant de la décomposition de $BeNH_4PO_4$ $0,5$ H_2O apporte une preuve supplémentaire en faveur de l'existence de $BeHPO_4$.

CONCLUSIONS GENERALES

Au terme de cette étude et avant d'exposer les principaux résultats , il est bon de rappeler son origine.

Un nouveau mode de préparation du phosphate bicalcique hydraté a été mis au point : il consiste à ajouter, suivant divers modes opératoires, à des solutions aqueuses de phosphate monocalcique de différentes concentrations , des composés organiques, tels que : acétone, dioxanne, tétrahydrofuranne, etc. Les phosphates précipités dans ces conditions (nous les appellons : phosphates "solvant") ont un comportement particulier en tant qu'hydrate , et l'étude de leur déshydratation a été effectuée par comparaison avec celle des phosphates préparés par les méthodes habituelles.

La méthode de préparation mise en oeuvre dans le cas du phosphate bicalcique a été utilisée pour obtenir des phosphates inconnus ou mal connus , tel le phosphate bibéryllique $BeHPO_4$ xH_2O . Ce composé, d'après certains auteurs, constituerait une étape intermédiaire au cours de la pyrolyse de $BeNH_4PO_4$ yH_2O ; en conséquence, nous avons étudié l'évolution thermique du phosphate ammoniaco-béryllique.

A/ Phosphate bicalcique hydraté

1° Déshydratation à l'air

a) par chauffage (vitesse : 150°C/h), tous les produits deviennent sensiblement anhydres à 210°C . Les courbes d'A.T.G. ont la même allure ; en particulier , un semi-palier existe dans un domaine de température compris entre 140°et 170°C, et la perte de poids P_3 à 170°C est, en général, plus élevée pour les produits "solvant" . L'existence d'un hydrate intermédiaire ne peut être retenue comme le montre , par exemple , l'examen des diagrammes X qui présentent toujours les raies caractéristiques des phosphates hydraté et anhydre. De toutes manières, le tracé des courbes d'A.T.G. varie avec l'origine du produit et dépend , surtout dans le cas des phosphates "solvant" , des conditions de préparation (concentration des réactifs, lavage et essorage du produit...)

Le phosphate bicalcique anhydre $CaHPO_4$ ne peut jamais être obtenu pur , ainsi qu'il avait déjà été constaté . L'analyse chromatographique a confirmé que si l'on prolonge le chauffage une fois la période de déshydratation rapide terminée (P_2 = 19,5 % à 20,4 %) afin d'atteindre la perte théorique (20,9 %) , il y a formation de diphosphate $Ca_2P_2O_7$.

b) à la température ambiante , les phosphates "solvant" sont susceptibles de se déshydrater dans certaines conditions de conservation . Leur comportement particulier nous a conduits à envisager pour ces produits une certaine "mobilité" des molécules d'eau , des études antérieures (par spectroscopie I.R.) ayant montré que dans l'hydrate $CaHPO_4$ $2H_2O$ les molécules d'eau n'étaient pas identiques et qu'il fallait distinguer de l'eau plus et moins "liée".

Ainsi pour un phosphate "solvant" qui demeure stable durant des mois dans le vide sec, les courbes d'A.T.G. enregistrées à des intervalles de temps réguliers montrent que les proportions relatives d'eau éliminée avant et après l'inflexion 140 - 170°C sont fortement modifiées ; par rapport à l'hydrate initial, la quantité d'eau éliminée après 170°C croît avec le temps.

La même observation est faite lorsque le phosphate "solvant" est conservé, soit en atmosphère d'humidité connue, soit en flacon bouché ; mais, dans ces conditions , la

déshydratation a lieu et à des vitesses variables. Il peut arriver que l'instabilité de l'hydrate ne permette pas de mettre en évidence la "mobilité" des molécules d'eau.

2° Etude par spectroscopies I.R. et R.M.N.

Les observations faites antérieurement sur les spectres I.R. ont été confirmées. Il y a lieu de distinguer pour l'hydrate $CaHPO_4\ 2H_2O$ des molécules d'eau plus et moins "liées" qui sont observables sans modification de leurs proportions respectives durant toute la déshydratation si elle résulte d'un chauffage progressif . Au contraire, si le produit est soumis à une impulsion thermique provoquant un ébranlement du réseau , l'eau la plus "liée" est éliminée presque totalement pendant quelques instants, puis très rapidement la quantité d'eau restante - la moins "liée" - diminue , cependant que de l'eau plus "liée" réapparaît , les proportions initiales des deux formes d'eau étant sensiblement rétablies . Ces observations ont conduit à la notion de "mobilité" relative des molécules d'eau, notion susceptible d'expliquer l'évolution des phosphates "solvant" dans certaines conditions , en particulier lorsqu'ils sont conservés dans le vide sec à la température ambiante.

3° Déshydratation sous pression connue de vapeur d'eau P_{H2O}

a) l'influence déjà observée de la vapeur d'eau sur l'allure de la déshydratation a été précisée grâce à l'A.T.G. ; les expériences sont effectuées à différentes températures et, pour chacune d'elles sous différentes pressions de vapeur d'eau , l'isothermicité de la réaction étant chaque fois réalisée au mieux . A partir des courbes enregistrées (courbe en S), la cinétique de la réaction qui est autocatalysée a été étudiée. La déshydratation a lieu en une seule étape ce qui laisse supposer un mécanisme réactionnel unique dans lequel la vapeur d'eau interviendrait. La durée τ de la période d'induction, la vitesse maximum Vm et le temps τ_{Vm} nécessaire pour atteindre cette vitesse varient dans de larges limites pour un même phosphate en fonction de la pression p_{H2O} et de la température de l'expérience ; τ et τ_{Vm} diminuent rapidement tandis que Vm, ainsi qu'on le prévoyait, augmente lorsque p_{H2O} croît. Un ordre partiel, voisin de 2 , a été déterminé lorsque p_{H2O} reste inférieure à une valeur critique $p_c < 160$ mm Hg à 78°C . Une augmentation de la température entraîne une élévation de la vitesse Vm et une diminution de la période d'induction τ ; l'énergie d'activation globale a été calculée : $E \simeq 20$ Kcal/mole. Les paramètres τ , τ_{Vm}, Vm varient également suivant l'origine du phosphate, la morphologie des cristaux étant l'un des facteurs susceptibles d'expliquer ces différences.

b) l'influence d'impuretés telles que H_3PO_4 ou le phosphate monocalcique $Ca(H_2PO_4)_2$ a été décelée , en particulier dans le cas des phosphates "solvant" qui résultent de la précipitation de solutions de $Ca(H_2PO_4)_2$, précipitation au cours de laquelle il se forme H_3PO_4. Ces deux composés sont de véritables promoteurs de la réaction de déshydratation responsables de l'évolution lente des phosphates "solvant" peu lavés ou peu essorés lorsqu'ils sont conservés en flacon bouché. Par contre , si ces phosphates sont soigneusement lavés, ils n'évoluent pratiquement plus au cours du temps.

Le rôle de promoteurs de H_3PO_4 et de $Ca(H_2PO_4)_2$ est confirmé par le fait qu'ils peuvent rendre "instables" des produits normalement "stables" ; ainsi, un phosphate codex - qui peut être conservé très longtemps sans évoluer - devient "instable" s'il est traité quelques instants par une solution diluée des promoteurs et simplement essoré. Des trois paramètres cinétiques considérés , c'est la durée τ de la période d'induction qui est la plus sensible aux effets des promoteurs ; elle diminue rapidement et peut s'annuler ; alors, Vm augmente et l'instabilité du produit se manifeste.

La détermination de τ dans des conditions fixées de température et de pression p_{H2O} est un excellent critère de pureté des phosphates ; elle est également un critère de leur stabilité.

c) l'influence des phénomènes de surface est révélée entre autres par le mode d'action des promoteurs qui dépend du lavage plus ou moins poussé des produits, donc de l'élimination à la surface des microcristaux de la pellicule susceptible de contenir des promoteurs qui amorcent la réaction de déshydratation.

Cet amorçage superficiel peut également être provoqué par un chauffage à basse température ($\theta < 100°C$) n'entraînant qu'une faible perte de poids ($\Delta p < 1\ \%$) ; la période d'induction d'un phosphate "codex" est considérablement diminuée par un tel traitement , mais un lavage à l'eau du produit traité a pour effet de lui redonner ses caractéristiques initiales.

Un traitement thermique modéré semble donc provoquer des modifications superficielles des microcristaux analogues à celles qui résultent du traitement chimique.

4° Phosphate anhydre $CaHPO_4$ et transformation en diphosphate $Ca_2P_2O_7$

L'impossibilité d'obtenir $CaHPO_4$ pur par déshydratation de $CaHPO_4\ 2H_2O$ est confirmée ; certaines remarques faites sur les spectres R.M.N. peuvent expliquer cette difficulté. L'aspect et l'état cristallin du phosphate anhydre dépend de la manière dont il a été obtenu, d'où la distinction :

α) $CaHPO_4$ de basse température (b.t.) préparé par voie humide ou en atmosphère de vapeur d'eau à $\theta < 150°C$; il se présente sous forme de petits grains bien cristallisés, non réhydratables.

β) $CaHPO_4$ de haute température (h.t.) provenant de chauffages à l'air ou dans le vide ; les cristaux gardent l'aspect extérieur des cristaux de l'hydrate mais, sur les diagrammes X, les raies sont relativement floues ; le produit serait, en partie du moins, à l'état amorphe ; il est partiellement réhydratable.

La transformation en diphosphate s'effectuerait , d'après certains auteurs , par l'intermédiaire d'une phase amorphe . Ce fait est confirmé dans le cas de $CaHPO_4$ (h.t.) grâce à la chromatographie qui décèle , au début de la décomposition du phosphate anhydre, la présence d'anions plus condensés que PO_4^{3-} et $P_2O_7^{4-}$, présence caractéristique de l'existence de phases amorphes, telles qu'elles ont été observées au cours de l'évolution thermique des phosphates ammoniaco-métalliques, tel que $BeNH_4PO_4\ xH_2O$.

B/ Phosphate bibéryllique

Le mode de précipitation mis au point pour $CaHPO_4\ 2H_2O$ a été utilisé pour préparer des phosphates $M_{II}HPO_4\ xH_2O$ non encore isolés. Indépendamment du calcium, le procédé s'applique aussi au magnésium et $MgHPO_4\ 3H_2O$, bien connu, a été obtenu ; il a été alors étendu au béryllium pour lequel $BeHPO_4\ xH_2O$ était pratiquement inconnu.

1) En opérant sur des solutions de $Be(H_2PO_4)_2$ assez diluées pour que l'addition de solvants ne provoque pas la précipitation de masses visqueuses difficiles à purifier, il se forme un produit amorphe qui après séchage à froid répond à la formule : $BeHPO_4\ xH_2O$ ($x \simeq 1,3$).

Depuis la publication de ces résultats , des auteurs ont constaté que par maintien sous vide sec durant des mois, le phosphate cristallise à l'état de monohydrate.

2) La thermolyse des phosphates ammoniaco-métalliques $M_{II}NH_4PO_4\ xH_2O$ doit, d'après certains auteurs , comporter une étape intermédiaire $M_{II}HPO_4$. Aussi, l'évolution thermique de $BeNH_4PO_4\ 0,5\ H_2O$ a-t-elle été suivie par perte de poids et dosage de l'ammoniac dégagé (détermination indispensable mais non encore effectuée) . Elle révèle que

l'eau et l'ammoniac sont éliminés ensemble jusqu'à des températures voisines de 600°C, lorsque l'on atteint le stade final du diphosphate $Be_2P_2O_7$.

A aucun moment, $BeHPO_4$ ne peut être obtenu par cette voie.

3) Un ralentissement net dans le dégagement d'ammoniac entre 380 et 450°C correspond à la formation d'un produit mal cristallisé dont le diagramme X ne présente que quelques raies, parfois assez floues. La mise en solution de ce produit à un pH convenable pour procéder ensuite à une analyse chromatographique n'a pu être réalisée , si bien qu'il n'a pas été possible de l'identifier. De toutes manières, il est peu probable même si l'on est en présence d'un mélange que l'un des constituants soit $BeHPO_4$, car environ 50 % de l'ammoniac est encore présent dans le produit recueilli dans l'intervalle de température : 350°-450°C.

4) Aussi bien pour $MgNH_4PO_4\ H_2O$ que pour $BeNH_4PO_4\ 0{,}5\ H_2O$, en fin de décomposition une phase amorphe précède le passage aux diphosphates $Mg_2P_2O_7$ et $Be_2P_2O_7$. L'observation est générale ainsi qu'il résulte de recherches poursuivies parallèlement au laboratoire sur d'autres phosphates $M_{II}NH_4PO_4\ xH2O$ (avec M_{II} = Cu, Ni, Co, Zn).Dans ces phases amorphes existent principalement les anions mono et diphosphoriques mais aussi les anions tri et tétraphosphoriques et parfois des anions plus condensés. La théorie de la réorganisation, exposée par VAN WAZER dans le cas de mélanges de polyphosphates linéaires , s'applique aux phases amorphes observées précédemment et dont le domaine d'existence est parfois très étendu (de 225° à 650°C pour $MgNH_4PO_4\ H_2O$). Les anions énumérés ci-dessus sont constitués de chaînes de tétraèdres PO_4 ; les phénomènes de réorganisation correspondent aux possibilités de coupures des chaînes et de recombinaison des éléments de chaîne suivant un autre schéma ; dans le cas présent le schéma est celui d'un édifice formé de deux tétraèdres PO_4 ayant un atome d'oxygène commun, caractéristique de l'anion diphosphorique.

BIBLIOGRAPHIE

1 - BOULLÉ (A.L.) LANG-DUPONT (M.) C.R.Acad.Sci, 1955, 240, 860
2 - WINAND (L.) Bull. Soc. r. Sci. Liège, 1961, 30, n° 11-12, 512-21
3 - LEBEAU (P.) COURTOIS (G.) Masson et Cie, 1947
4 - LUCATU (E.) MARTA MIRET (L.) Communic. Acad. Républ. popul. romine 1958, 8, n°11 1137-43
5 - DENK (G) CHRISTENSEN (H) Ann., 1962, 653, 18-22
6 - BASSET Z. anorg. Chem., 1907, 53, 34
7 - COMSTOCK (A.J.) JURNACK (S.J.) MOONEY (R.W.) I.E.C. 1959, 51, n°3, 325
8 - AIA (M.A.) GOLDSMITH (R.L.) MOONEY (R.W.) Amer. Chem. Soc. Meetg. Abstr. Papers, 1960, 138, 7M ; Ind. Eng. Chem. 1961, 53, n°1,55-7
9 - BOULLÉ (A.L.) I.U.P.A.C. Münster Verlag Chemie, 1954, 217
10 - LANG-DUPONT (M.) Thèse , Paris 1958
11 - BOULLÉ (A.L.) C.R. Acad. Sci. 1948, 226, 1617
12 - GORDON (L.) SALUTSKY (M.L.) WILLARD (H.H.) John. Wiley Sons Inc. New-York, 1959
13 - BURRUS (H.L.) J. appl. Chem. 1961, 11, n° 10, 376-82
14 - BOULLÉ (A.L.) LANG-DUPONT (M.) C.R. Acad. Sci. 1955, 241, 42
15 - RABATIN (J.G.) GALE (R.H.) NEWKIRK (A.E.) J. of Phys. Chem., 1960, 64, 491-3
16 - VOLKOVICH (S.J.) URUSOV (V.V.) Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Otdel. Khim. Nauk, 1951 341-9
17 - LECOMTE (J.) BOULLÉ (A.L.) LANG-DUPONT (M.) C.R. Acad. Sci. 1955, 241, 1927
18 - BEEVERS (C.A.) RAISTRICK (B) Nature, 1954, 173, 542-3
19 - SMITH (J.P.) LEHR (J.R.) BROWN (W.E.) Am. Mineralogist. 1955, 40, 883-9
20 - BEEVERS (C.A.) Acta crystall. 1958, 11, 273-7
21 - DUC-MAUGÉ (C.) Bull. Soc. Chim. 1959, 1032-42
22 - SIM (G.A.) Ann. Rep. Progr. Chem. 1958 paru 1959, 55, 440-53
23 - JOHN (D.W.) SMITH (J.A.S.) Trans Faraday Soc. 1960, 56, n°5, 638-47
24 - JONES (D.W.) CRUICKSHANK (D.W.J.) K. Kristallogr. Dtsch. 1961, 116, n°1-2,101-25
25 - MOONEY (R.W.) AIA (M.A.) Chem. Rev. 1961, 61, n°5, 433-62
26 - WINAND (L.) DALLEMAGNE (M.J.) DUYCKAERTS (G.) Nature, G.B. 1961, 190, n° 4771, 164-5
27 - CHIDAMBARAM (R.) J. Chem. Phys.,1962, 36, n°9, 2361-5
28 - JONES (D.W.) SMITH (J.A.S.) J.of Chem. Soc. 1962, 268, 1414-20
29 - JONES (D.W.) SMITH (J.A.S.) Nature, 1962, 195, n° 4846, 1090-1
30 - STUTMAN (J.M.) POSNER (A.S.) LIPPINCOTT (E.R.) Nature, 1962, 193, 368
31 - WINAND (L.) DALLEMAGNE (M.J.) Nature 1962, 193, 369-7
32 - KAEBLE (E.T.) IRANI (R.R.) BRAUTICAM(G.F.) Amer. Chem. Soc. Abstr. Papers, 1964 n° 147, 21 B
33 - MONTEL (G.) Bull. Soc. Chim. 1952, 19, 379
34 - HILL, FAUST et REYNOLDS Am. J. Sci. 1944, 242, 542
35 - SAINT-PIERRE (P.D.S.) J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 2197
36 - FLATT, Helv. Chim. Acta, 1951, 34, 884
37 - BOULLÉ (A.L.) SAILLER DUPIN (A.R.) C.R. Acad. Sci. 1959, 248, 1669
38 - TRAVERS (M.) PERRON (C.) Ann. Chim. 1924, 10, 1-2, 135-183 et 298-342
39 - MONTEL (G.) CHAUTEMS (G.) C.R. Acad. Sci. 1952, 234, 839
40 - MONTEL (G.) Bull. Soc. Chim. 1953, 506
41 - SANFOURCHE (A.) HENRY (J.) Bull. Soc. 1933, 4, 53, 1210
42 - BOOTH (D.H.) COATES (R.U.) J. of Chem. Soc. 1961, 4914-21
43 - JOLIBOIS (P.) C.R. Acad. Sci., 1919, 169, 1095
44 - JOLY (A.) C.R. Acad. Sci. 1883, 97, 1480
45 - SANFOURCHE (A.) C.R. Acad. Sci. 1927, 184, 1652
46 - DUGLEUX (P.) SAILLER DUPIN (A.R.) BOULLÉ (A.L.) C.R. Acad. Sci. 1965, 260, 174
47 - DUGLEUX (P.) SAILLER DUPIN (A.R.) BOULLÉ (A.L.) C.R. Acad. Sci. 1965, 260, 3084

48 - ETIENNE (J.J.) SALLIER DUPIN (A.R.) BOULLÉ (A.L.) C.R. Acad. Sci. 1963, 256, 172
49 - ROGEZ (P.) Thèse , Lille, 1961
50 - VAN WAZER (J.R.) Phosphorus and its compounds, I, Interscience Publishers, 1958
51 - FLORY (P.J.) Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1953
52 - ETIENNE (J.J.) BOULLÉ (A.L.) C.R. Acad. Sci. 1965, 260, 3977
53 - SCHEFFER Lieb. Ann. 1859, 109, 144 ; J. pr. Ch. 1859, 77,79 ; Ann. Chim. phys. 1859, 3, 56, 114
54 - ATTERBERG Svenska. Akad. Handl. 1873, 12, n° 5, 32 ; Bull. Soc. Chim. 1873,2,19, 497
55 - BLEYER (B) MULLER (B) Z. anorg. allgem. Chem. 1913, 79, 263
56 - GORIA (C) AIROLDI (R.) Annali Chimi, 1952, 42, n°3, 160-7
57 - BOULLÉ (A.L.) SALLIER DUPIN (A.R.) C.R. Acad. Sci. 1961, 253, 2984
58 - SILBER (P.) JAUIMES (S.) C.R. Acad. Sci. 1962, 254, 4034
59 - MOSER (L.) SINGER (J.) Monatsh, 1927, 48, 673
60 - GADEAU (R.) Rev. Métall., 1935, 32, 398
61 - AIROLDI (R.) Annali Chimi, 1951, 41, 478
62 - ROSSLER Z. Anal. Chem. 1878, 17, 148
63 - CUPR (V.) Z. anal. Chem. 1929, 76, 173
64 - DUVAL (T.) DUVAL (C.) Anal. Chim. Acta, 1948, 2, 53
65 - BOULLÉ (A.L.) SALLIER DUPIN (A.R.) C.R. Acad. Sci. 1962, 254, 122
66 - GORIA (C.) Atti. Accad. Sci. Torino, Classe sci. fis. mat. e nat. 1957-8, 92, 96-104
67 - SILBER (P.) JAUIMES (S) C.R. Acad. Sci. 1964, 259, 2449

TABLE DES MATIERES

Pages

Introduction 1
Techniques utilisées 3

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU PHOSPHATE BICALCIQUE

Travaux antérieurs 4
1° Préparation du phosphate bicalcique hydraté 4
2° Préparation du phosphate bicalcique anhydre 4
3° Déshydratation du phosphate bicalcique hydraté 5
4° Etude du phosphate bicalcique anhydre 5
5° Transformation en pyrophosphate 6
6° Structure 6

CHAPITRE I - Modes d'obtention du phosphate bicalcique 8

1° Phosphate bicalcique "Codex" 8
2° Phosphate bicalcique précipité par action de l'ammoniaque sur une solution de phosphate monocalcique 9
3° Phosphate bicalcique préparé à partir de solvants organiques 9
A - Modes opératoires 10
B - Nature du solvant 12
C - Rendement 12
D - Mécanisme de la réaction 12

CHAPITRE II - Déshydratation du phosphate bicalcique hydraté $CaHPO_4\ 2H_2O$ 13

A/ Déshydratation par chauffage à l'air 14
1° Chauffages (vitesse 100 ou 150°/h) 14
- phosphate bicalcique obtenu par les méthodes classiques
- phosphate bicalcique précipité à l'aide de solvants
2° Chauffages isothermes 16
- influence du broyage
Conclusion 17

B/ Déshydratation à la température ambiante 18
1° Phosphate bicalcique dont le taux de déshydratation à 170°C est $< 10\%$ 18
a) conservation en atmosphère sèche (en présence de P_2O_5) 18
b) conservation en atmosphère d'humidité constante et connue 20
c) conservation en flacon bouché 21
2° Phosphate bicalcique dont le taux de déshydratation à 170°C est $> 10\%$ 25
a) en atmosphère sèche 25
b) en atmosphère d'humidité connue 25
c) en flacon bouché 25

CHAPITRE III- Déshydratation en atmosphère de vapeur d'eau - Etude Cinétique 28

I - Description de l'appareil 28

II - Etude de la déshydratation 30
A/ Phosphate bicalcique "Codex" 30
Description générale des courbes 30
a) influence de la pression de vapeur d'eau 32
b) influence de la température 34
B/ Influence de l'origine du produit 35
Influence des impuretés adsorbées à la surface des cristaux 36

CHAPITRE IV - Etude des promoteurs de la déshydratation de $CaHPO_4\ 2H_2O$ - Stabilité et Instabilité 38

A/ L'acide phosphorique 39

B/ Le phosphate monocalcique 40
C/ Le solvant organique 40
D/ Stabilité et instabilité de $CaHPO_4\ 2H_2O$ 42
1) Facteurs d'instabilité 42
2) Facteurs de stabilité 42
3) Instabilité induite 44
4) Taux de déshydratation à basse température ($\theta < 150°C$) 46

CHAPITRE V - Etude de la nature des molécules d'eau 48

A - Mesures de surfaces spécifiques 49
B - Spectroscopie infrarouge 49
1° Déshydratation 49
2° Deutération 51
C - Résonance magnétique nucléaire 51
Conclusion 52

CHAPITRE VI - Etude de $CaHPO_4$ et de sa transformation en pyrophosphate 54

A/ Phosphate bicalcique anhydre $CaHPO_4$ 54
1 - $CaHPO_4$ de haute température 54
2 - $CaHPO_4$ de basse température 55
B/ Formation de pyrophosphate 56
1 - décomposition de $CaHPO_4$ de haute température 56
2 - décomposition de $CaHPO_4$ de basse température 59
C/ Phase amorphe 63
Conclusion 64

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PHOSPHATES DE MAGNESIUM ET DE BERYLLIUM

Introduction 66

CHAPITRE VII- Phosphate bimagnésien 67

CHAPITRE VIII- Préparation du phosphate bibéryllique 71

Travaux antérieurs 71
A/ Méthodes de préparation de $BeHPO_4\ xH_2O$ 72
1° Préparation à partir d'une solution aqueuse de $Be(H_2PO_4)_2$ 72
a) préparation de la solution de $Be(H_2PO_4)_2$ 72
b) précipitation de la solution de $Be(H_2PO_4)_2$ à l'aide d'un solvant 72
2° En milieu anhydre : à partir de $BeCO_3$ 73
B/ Discussion pour établir la formule 74
1° Examen des diagrammes X et des courbes d'A.T.G. 74
2° Attaque par l'eau 75

CHAPITRE IX - Etude du phosphate ammoniaco-béryllique $BeNH_4PO_4\ xH_2O$ 76

Travaux antérieurs 76
A/ Préparation de $BeNH_4PO_4\ xH_2O$ 77
B/ Analyse du produit 77
C/ Décomposition thermique de $BeNH_4PO_4\ 0,5H_2O$ 78
1° Thermogravimétrie 79
2° Dégagement d'ammoniac 79
3° Thermogravimétrie et dosage de NH_3 82
4° Radiocristallographie 83
5° Analyse thermique différentielle 85
Phase amorphe 86

CHAPITRE X - Pyrophosphates de béryllium 87

A/ Obtention de pyrophosphates 87
B/ Différentes variétés de pyrophosphates 87

CONCLUSIONS GENERALES 91
BIBLIOGRAPHIE 95

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Le rôle des solvants organiques dans les réactions chimiques

VU ET APPROUVÉ :
Paris, le 25 Novembre 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
MARC ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN ROCHE.